

# Aleaciones de Ag/Pd para su uso como metalizaciones internos en condensadores cerámicos multicapa

M. VILLEGAS

Instituto de Cerámica y Vidrio. CSIC. Arganda del Rey. Madrid

Los principales objetivos que permiten el futuro desarrollo de condensadores cerámicos de elevadas prestaciones son reducir el coste de los electrodos internos y la reducción de su espesor sin sacrificar su rendimiento. Debido a que el funcionamiento del electrodo interno influye fuertemente sobre el funcionamiento final de los condensadores cerámicos multicapa (CCM), es necesario conocer y entender todas las posibles interacciones de dichos electrodos con el material dieléctrico que constituye el condensador, así como las reacciones redox de la fase metálica o sus reacciones con la fase orgánica que constituye la tinta de electrodo, ya que todos estos factores son determinantes en la aparición de defectos estructurales (laminaciones, grietas, etc) en el dispositivo multicapa final.

Existen numerosos factores del electrodo que afectan a las propiedades finales de los CCM, como son su conductividad eléctrica, su adhesión a la lámina cerámica dieléctrica y su facilidad para el enlace metal-cerámico. Todos estos factores están controlados por varios parámetros entre los que se encuentran los constituyentes de la tinta de electrodo (fase metálica, fase orgánica y fase inorgánica), las características físicas de los polvos metálicos (distribución y tamaño de partícula, superficie específica, etc), características físicas de los aditivos orgánicos, propiedades reológicas de la tinta, procesamiento, reacciones redox de los metales y las posibles interacciones de éstos con los componentes orgánicos y la fase cerámica.

A pesar de que los primeros electrodos empleados en los CCMs estaban basados en el sistema ternario Au/Pt/Pd, su elevado coste ha llevado a su sustitución por otros metales más baratos y en la actualidad el mercado de los electrodos de los CCMs se basa en las aleaciones Ag/Pd, que cumplen los requisitos básicos para su empleo como metalizaciones internas, aunque también son fuente de ciertos problemas que se tratarán de manera detallada en este trabajo.

*Palabras clave:* Condensadores cerámicos multicapa, Electrodos internos, Aleaciones Ag/Pd.

## Ag/Pd alloys as internal electrodes in multilayer ceramic capacitors

The main objectives which will allow the future development of multilayer ceramic capacitors (MCC) with high performance are to reduce the internal electrode cost and to reduce its thickness without reducing its yield. The internal electrode performance strongly influences the final performance of multilayer device, so it is necessary to know and to understand all the potential interactions between those electrodes and the dielectric material which constitute the capacitor, and also the metallic phase oxidation-reduction reactions and its interaction with the organic phases which form part of the electrode ink, because all these factors are determinant in the presence of structural defects (delaminations, cracking,...) in the final MCC.

There are a number of electrode factors that affect the MCC final properties: its electrical conductivity, its adherence with the ceramic layer and the metallic-ceramic bonding. All these factors are controlled by a number of parameters as the ink constituents (metallic, organic and inorganic phases), physical characteristics of metallic powders (distribution and particle size, specific surface area,...), physical characteristics of organic additives, rheological properties of electrode ink, processing, metal oxidation-reduction reactions and potential interactions between metallic phase and organic components or ceramic phase.

Although the first electrodes employed in the multilayer ceramic systems were based on the Au/Pt/Pd ternary system, its high cost has led to its substitution by other cheaper metals, and nowadays the multilayer ceramic capacitor electrode market is based in the Ag/Pd alloys, which fit the basic requirements to employ them as internal metallizations, although they also are source of some problems which are resumed in this paper.

*Key words:* Multilayer ceramic capacitors, Internal electrodes, Ag/Pd alloys.

## 1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de los condensadores cerámicos multicapa (CCM) se produjo debido a las fuertes demandas tecnológicas de la industria electrónica en expansión, entre las que se incluye la

tendencia hacia la reducción del tamaño de los dispositivos que emplean estos condensadores como componentes.

Actualmente las investigaciones relacionadas con los condensadores se orientan hacia la consecución de dos objetivos fundamentales: por un lado, la disminución del coste de los com-

ponentes y, por otro, el aumento de la capacidad volumétrica del condensador. Ambos objetivos pueden conseguirse empleando condensadores con configuración en multicapa, fabricados con materiales cerámicos dieléctricos con estructura de perovskita y fórmula general  $\text{Pb}(\text{BB}')\text{O}_3$  y con elevada constante dieléctrica ( $>15000$ ) (1), lo que permite aumentar la capacidad volumétrica del condensador, a la vez que toleran el uso de electrodos internos de bajo coste, como las aleaciones Ag/Pd, metales comunes como el Ni o el Cu o, incluso, el empleo de la técnica de impregnación de un metal fundido, como el Pb/Sn, debido a sus bajas temperaturas de sinterización ( $<1100^\circ\text{C}$ ).

De hecho, los electrodos internos son una parte fundamental de los CCMs, así como de otros dispositivos también en forma de multicapa, como actuadores, transductores, varistores, etc (2-4). El funcionamiento del electrodo interno influye directamente sobre el funcionamiento eléctrico del CCM (capacidad volumétrica, pérdidas dieléctricas, resistencia aislante, etc) (5). Además, para aplicaciones de alto voltaje, también influye en la resistencia a la ruptura dieléctrica y en el comportamiento de fatiga.

Los primeros electrodos internos empleados al iniciarse el desarrollo de los CCMs pertenecían al sistema ternario Au/Pt/Pd, debido a las elevadas temperaturas de sinterización necesarias en el caso de los dieléctricos empleados en aquella época, que estaban basados en  $\text{BaTiO}_3$  (6). Aunque los metales de este ternario no dan problemas debido a reacciones no deseadas, como por ejemplo, la oxidación de los metales, los electrodos que contienen Au o Pt no se usan en la actualidad debido a su elevado precio. Este elevado coste de los electrodos internos ha forzado a la industria de los CCMs a reemplazar los metales nobles por metales más baratos como las aleaciones Ag/Pd, Cu, Ni o Pb/Sn (7). Para poder emplear este tipo de electrodos es necesario reducir sustancialmente la temperatura de sinterización del dieléctrico cerámico, emplear atmósferas reductoras (Cu, Ni) o emplear el método de impregnación de un metal fundido en la estructura del multicapa después de la sinterización del dieléctrico (Pb/Sn) (8-11). El Cu tiene una temperatura de fusión baja ( $1083^\circ\text{C}$ ) respecto a la de sinterización de la mayoría de los dieléctricos constituyentes de los CCMs (11). Puede usarse como electrodo interno únicamente para dieléctricos cuya temperatura de sinterización sea inferior a  $1000^\circ\text{C}$ . Por otro lado, el Ni podría usarse en los sistemas con alta temperatura de sinterización ( $T_{\text{fus}}=1453^\circ\text{C}$ ), sin embargo, al igual que ocurre con el Cu, la atmósfera de sinterización debe controlarse de manera precisa para evitar que el metal se oxide (9). La baja presión parcial de  $\text{O}_2$  necesaria durante la sinterización impide la utilización de electrodos de Ni en materiales cerámicos basados en Pb, debido a la formación de Pb metálico (12). Otro tipo de electrodos empleados son los de Pb/Sn aplicados mediante impregnación (13). Este método elimina las posibles reacciones entre el metal y el material cerámico a altas temperaturas ya que el electrodo se aplica después de la sinterización del dieléctrico, mediante la inyección a altas presiones del metal fundido en los huecos dejados por un electrodo «fugitivo» (generalmente carbón activo) que se volatiliza a altas temperaturas. La impregnación de Pb puro no se usa frecuentemente debido a que el alto ángulo de contacto del metal sobre el dieléctrico (14) hace necesario un riguroso control del proceso para conseguir la penetración completa del Pb fundido y con ello la continuidad de la lámina de electrodo. Además, las láminas metálicas obtenidas a través de este método tienen mayores espesores que las obtenidas por serigrafía sobre la lámina de dieléctrico en verde, con lo que se reduce la eficacia volumétrica del CCM.

La función del electrodo interno es dotar de conexión eléctri-

ca a cada lámina dieléctrica activa del condensador multicapa (2). La composición básica de la tinta o pasta del electrodo comprende la fase metálica activa y un vehículo orgánico con ciertos aditivos, que permiten el control reológico y de la sinterización de los metales. Debido a que en los dispositivos multicapas estos electrodos internos están completamente rodeados por las láminas de dieléctrico, excepto en las terminaciones, no es necesaria una fuerte adhesión de la metalización al material cerámico, y por ello generalmente no se necesita la presencia de un aditivo vítreo en la tinta para mejorar dicha adhesión. De todas maneras, frecuentemente se incorporan otros aditivos inorgánicos específicos como el  $\text{ThO}_2$  ó  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  para minimizar el desajuste en la contracción entre las láminas metálica y cerámica, ya que aumentan la temperatura de sinterización del electrodo, haciéndola más próxima a la del dieléctrico (15).

Los sistemas Ag/Pd se utilizan ampliamente como electrodos internos en los CCMs debido a que pueden sinterizarse en aire y a que su temperatura de sinterización puede variarse fácilmente cambiando la relación Ag/Pd. Así, la disminución de la temperatura de sinterización del dieléctrico cerámico permite la incorporación de mayor cantidad de Ag al electrodo, lo que da lugar a una sustancial reducción del coste global del componente. En el caso de los dieléctricos que sinterizan a  $T < 1100^\circ\text{C}$ , la aleación más usada es la 70Ag/30Pd. Estos dieléctricos cerámicos contienen a menudo aditivos inorgánicos, como  $\text{PbO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ó  $\text{SiO}_2$ , que se adicionan como fundentes para reducir la temperatura de sinterización. Los dieléctricos tipo relaxor  $\text{Pb}(\text{BB}')\text{O}_3$  pueden emplear aleaciones 85Ag/15Pd o incluso electrodos internos de Ag pura.

La disminución de la temperatura de sinterización del electrodo mediante la incorporación de una mayor cantidad de Ag es posible ya que el sistema Ag/Pd es una solución sólida completa monofásica, cuyas temperaturas de solidus y líquidus aumentan de forma lineal desde la zona rica en Ag ( $T_{\text{fus}}=692^\circ\text{C}$ ) hasta la zona rica en Pd ( $T_{\text{fus}}=1552^\circ\text{C}$ ) (Fig.1) (16).

De todas maneras, los electrodos de Ag/Pd presentan una serie de problemas relacionados con diferentes tipos de reacciones perjudiciales, como son los procesos redox de los metales, especialmente del Pd, las reacciones de catálisis de los componentes orgánicos y las interacciones metal-dieléctrico, además de los típicos problemas que surgen durante la cosinterización del

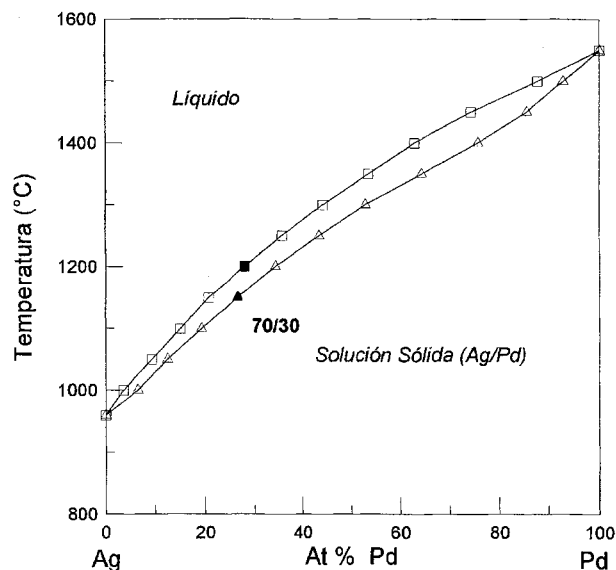


Fig.1. Diagrama de fases del sistema Ag/Pd.

TABLA I: CAMBIOS DIMENSIONALES ASOCIADOS A LA OXIDACIÓN DE ALGUNOS METALES

Metal	Oxido	% Cambio Vol Metal → Oxido
Pd	PdO	~ 40
Ag	Ag <sub>2</sub> O	~ 36
Ni	NiO	~ 40
Cu	CuO	~ 40
Pb	PbO	~ 22
Sn	SnO <sub>2</sub>	~ 25

TABLA II: EQUILIBRIO DE FASES EN EL SISTEMA Pd:Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Y EN EL SISTEMA Pd:PbO

Temperatura (°C)	75/25	50/50	25/75
300	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + PdO	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + PdO	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + PdO
400	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + PdO	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + PdO	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + PdO
500	PdBi <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + PdO	PdBi <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	PdBi <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + PdO
600	PdBi <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + PdO	PdBi <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	PdBi <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + PdO
700	PdBi <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + PdO	PdBi <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	PdBi <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + PdO
800	PdBi <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + PdO	PdBi <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	PdBi <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + PdO
900	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Pd(Bi)	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Pd(Bi)	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Pd(Bi)
1000	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Pd(Bi)	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Pd(Bi)	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Pd(Bi)
Temperatura (°C)	75/25	50/50	25/75
400	PbO + PdO	PbO + PdO	PbO + PdO
500	PdPbO <sub>2</sub> + PdO	PdPbO <sub>2</sub>	PdPbO <sub>2</sub> + PdO
600	PdPbO <sub>2</sub> + PdO	PdPbO <sub>2</sub>	PdPbO <sub>2</sub> + PdO
700	PdPbO <sub>2</sub> + PdO	PdPbO <sub>2</sub>	PdPbO <sub>2</sub> + PdO
800	PdPbO <sub>2</sub> + PdO	PdPbO <sub>2</sub>	PdPbO <sub>2</sub> + PdO
900	PbPd <sub>3</sub>	PbPd <sub>3</sub> + PdO	PbPd <sub>3</sub> + PdO
1000	PbPd <sub>3</sub>	PbPd <sub>3</sub> + PdO	PbPd <sub>3</sub> + PdO

CCM y que dan lugar a numerosos defectos en su estructura. El objetivo fundamental de este artículo es revisar dichos problemas y su efecto sobre el funcionamiento final de los condensadores cerámicos multicapa.

## 2. LAS ALEACIONES Ag/Pd COMO ELECTRODOS INTERNOS

El Pd, Ag y sus aleaciones son, como ya hemos visto, componentes básicos en los CCMs. Estos electrodos son dispersiones de polvos metálicos finamente divididos en un medio orgánico. La Ag y Pd se emplean porque, a diferencia del Cu o Ni, retienen su carácter metálico cuando se sinterizan en aire a altas temperaturas y porque son más baratos que otros metales nobles como el Au o Pt, aunque el Pd es casi 10 veces más caro que la Ag.

Ambos metales tienen una estructura cúbica centrada en las caras y forman entre ellos series continuas de soluciones sólidas monofásicas. Como puede verse en la Fig.1, eligiendo una relación Ag:Pd concreta, la aleación formada posee una temperatura de solidus y liquidus perfectamente conocida. El parámetro de red de las aleaciones Ag/Pd también varía de forma monótona con la composición, observándose únicamente una ligera desviación de la linealidad con la relación Ag:Pd (Fig.2) (17-18).

Para su empleo como electrodos internos, las relaciones Ag:Pd se eligen de manera que su temperatura de solidus sea superior a la temperatura de sinterización del dieléctrico, para evitar la fusión del electrodo durante la cosinterización. Una temperatura de sinterización superior a 1300°C requiere generalmente un electrodo de Pd puro, aunque teóricamente podrían llegar a uti-

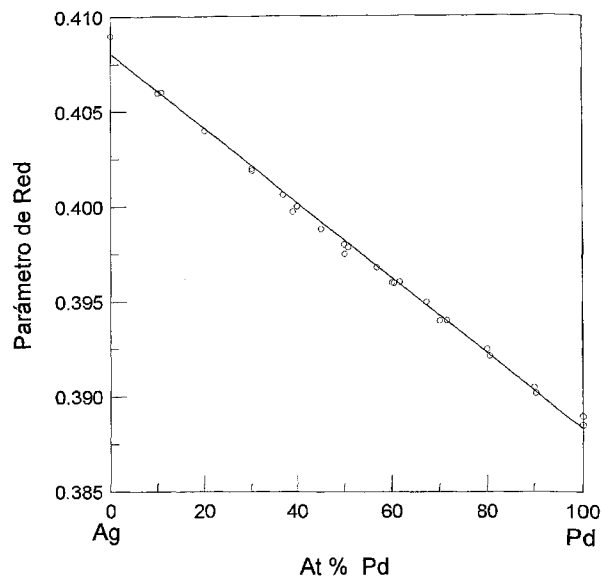


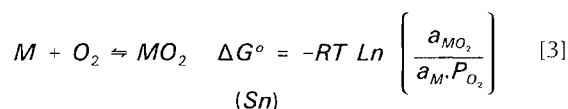
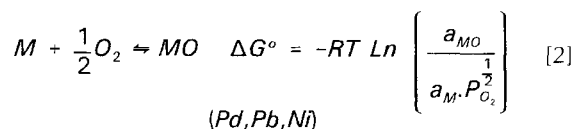
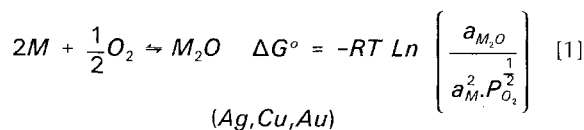
Fig.2. Parámetro de red del sistema Ag/Pd (celdilla unidad cúbica centrada en las caras).

lizarse composiciones 40Ag/60Pd. Para dieléctricos con baja temperatura de sinterización, como el BaTiO<sub>3</sub> modificado con fundentes o para los relaxores tipo Pb(BB')O<sub>3</sub>, que sinterizan a ~1100°C, pueden utilizarse electrodos 70Ag/30Pd. Otros dieléctricos basados en Pb y con temperaturas de sinterización aún menores pueden llegar a emplear electrodos de composición 85Ag/15 Pd o incluso de Ag puro.

## 3. REACCIONES REDOX EN LAS ALEACIONES Ag/Pd

La oxidación de los metales usados como electrodos internos en los CCMs y la modificación de volumen asociada con estas reacciones redox son importantes no solo desde el punto de vista de la conductividad eléctrica del electrodo, sino también debido a la generación de defectos estructurales y reacciones químicas con el dieléctrico.

Las reacciones de oxidación de diferentes metales de distinta valencia y las correspondientes ecuaciones de la energía libre de Gibbs,  $\Delta G^\circ$ , son las siguientes:



A partir de estas ecuaciones y de los datos termodinámicos aportados por Barin (19), puede calcularse la estabilidad de

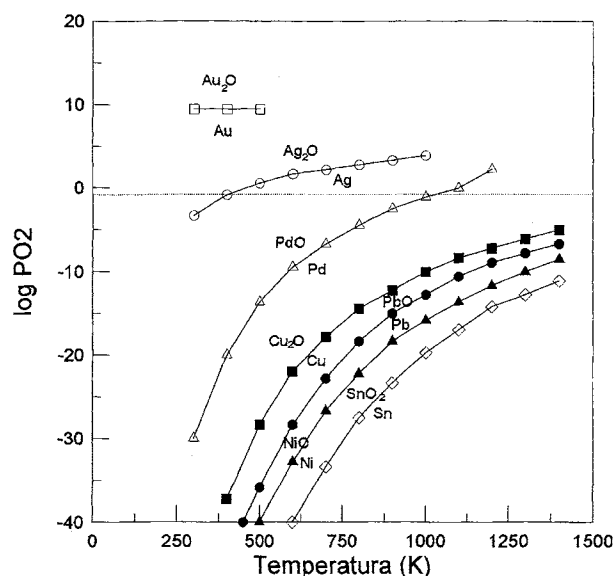


Fig.3. Estabilidad de los óxidos de los metales empleados como metalizaciones internas en los CCMs en función de la temperatura y  $PO_2$ .

varios metales frente a la oxidación (Fig.3) (20). Como puede verse, solo los metales nobles son termodinámicamente estables en aire en el intervalo de temperaturas usadas generalmente en la sinterización del dieléctrico. Esto justifica el empleo de electrodos internos de Au/Pt/Pd en los inicios del desarrollo de los CCMs (6).

Respecto a las aleaciones Ag/Pd, tanto la Ag como el Pd forman óxidos cuando se calientan en aire. La fase estable de la Ag a  $T < 300^\circ\text{C}$  es el  $Ag_2O$  (21-22). Sin embargo, cuando la Ag o las aleaciones de Ag/Pd se emplean como metalizaciones internas en los CCMs, la formación de este óxido no se produce debido a la presencia de una atmósfera reductora que se forma sobre la lámina metálica durante el quemado de los componentes orgánicos y a la reducción de la superficie específica de la Ag en las primeras etapas de la cosinterización. Por tanto, aunque el  $Ag_2O$  es estable por debajo de  $300^\circ\text{C}$  en aire, no se forma en las aplicaciones prácticas debido a las limitaciones que impone la atmósfera y la cinética de la reacción.

Por el contrario, el PdO es estable en aire por debajo de  $800^\circ\text{C}$  y está generalmente presente durante algunas etapas del proceso de cosinterización. Los cambios dimensionales asociados con la oxidación del Pd (Tabla I), generalmente dan lugar a defectos en la estructura del multicapa en forma de laminaciones, porosidad y microgrietas. Esta expansión volumétrica, del orden del 40% en la oxidación del Pd a PdO, basada en cálculos de las dimensiones de la celdilla unidad del metal y del óxido, viene seguida, a  $T > 800^\circ\text{C}$ , por la reducción del PdO de nuevo a Pd (23-24) y una reducción de volumen similar que causa fuertes tensiones en los multicapa y es la fuente de los defectos anteriores. En algunos casos se utilizan composiciones de electrodos en los que el Pd se emplea como óxido para evitar la dilatación volumétrica inicial durante el calentamiento (25-26).

El comportamiento redox del Pd depende de la superficie específica del polvo metálico, de la velocidad de calentamiento y de la presión parcial de  $O_2$  en la atmósfera de sinterización. La presencia de Ag también influye sobre la formación e intervalo de estabilidad del PdO cuando las aleaciones Ag/Pd se calientan en aire (27). En las zonas ricas en Pd, el PdO se forma rápidamente y a mayores temperaturas vuelve a reducirse a la forma metálica, formándose de nuevo la solución sólida Ag/Pd con la

Ag disponible (28). En las regiones ricas en Ag, se forma menos PdO y su reducción a Pd a menor temperatura (29-31). Esto permite la rápida entrada del Pd en la solución sólida Ag/Pd y permite así evitar las reacciones perjudiciales provocadas por la presencia de PdO. Además, la presencia de Ag reduce la severidad del cambio volumétrico producido en la reacción redox anterior y, además, al disminuir el intervalo de temperaturas de estabilidad del PdO se producen menos tensiones y con ello menos defectos estructurales en el multicapa.

La formación de PdO no solo es perjudicial debido a la formación de defectos estructurales en los multicapas, sino también porque su presencia es la causa principal de la llamada «reacción del bismuto» en los electrodos internos de los CCMs. Así, la oxidación del Pd puede también dar lugar a la formación de diversas fases en el dieléctrico cerámico cuando este contiene Bi o Pb. Al reaccionar con el dieléctrico, una cierta cantidad de Bi o Pb puede entrar en solución sólida con el Pd o Ag provocando una reducción de la temperatura de solidus de la aleación y dando lugar a la fusión parcial del electrodo y a un mojado defectuoso del dieléctrico cerámico, produciendo discontinuidades en la lámina metálica. De todas maneras, los electrodos con un contenido de  $Ag > 70\%$  son compatibles con los dieléctricos que contienen Bi o Pb.

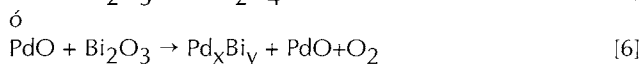
#### 4. INTERACCIONES METAL-DIELÉCTRICO

Durante la cosinterización de un dieléctrico cerámico con una fase metálica, las potenciales reacciones químicas y su influencia sobre el comportamiento eléctrico del CCM deben considerarse cuidadosamente (5,32). En los dieléctricos de elevada permitividad empleados en este tipo de condensadores, la formación de fases de baja constante dieléctrica en las interfases, así como la aparición de fases de baja temperatura de fusión y la interdifusión de componentes desde el electrodo al dieléctrico o viceversa, son los principales problemas que afectan al funcionamiento del multicapa, debido sobre todo a la tendencia actual de reducción del espesor del electrodo interno (29,33-34). Estos efectos juegan un papel directo en la evolución microestructural del dieléctrico y del electrodo y en la química de defectos del primero.

En el caso de los dieléctricos basados en  $BaTiO_3$ , la reducción de la temperatura de sinterización, que permitiría el uso de electrodos de Ag/Pd, se consigue adicionando ciertos fundentes, de los cuales los más usados son los que contienen  $Bi_2O_3$  y  $PbO$ . Estos fundentes no solo promueven la densificación a baja temperatura debido a la aparición de fases líquidas transitorias durante la sinterización, sino que también afectan, en general, favorablemente a las propiedades dieléctricas al entrar en solución sólida a mayores temperaturas. Por tanto, es necesario conocer las interacciones de estos fundentes con el dieléctrico cerámico y con el electrodo para entender la evolución microestructural del multicapa. Además, el creciente uso de los materiales electrocerámicos basados en Pb, como los relaxores  $Pb(BB')O_3$ , hace necesario un análisis más profundo para poder comprender y caracterizar las reacciones químicas que puedan producirse.

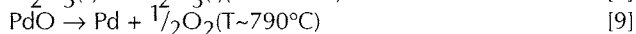
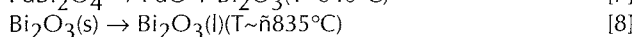
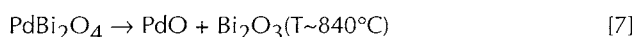
##### 4.1. Reacciones en el sistema $PdO:Bi_2O_3$

El  $Bi_2O_3$  presenta problemas cuando se cosinteriza con electrodos que contienen Pd, dando lugar a la ya referida «reacción del bismuto» (32). Estas reacciones son las siguientes:



La aparición y extensión de las reacciones [5] y [6] depende de la temperatura y la relación Pd:Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como se muestra en la Tabla II. Para cualquier relación Pd:Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20) y T>500°C, el Pd se oxida completamente a PdO tras 24 horas de tratamiento, de acuerdo con la Eq.[4], aunque si se emplean polvos de Pd con baja superficie específica, la temperatura de oxidación del Pd aumenta significativamente y la cantidad de PdO formado disminuye debido a la limitación de la difusión de O<sub>2</sub> a través de la lámina superficial de PdO formada sobre la superficie de las partículas de Pd (35). A 500°C<T<800°C, los óxidos de PdO y Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, reaccionan completamente para formar PdBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, según la Eq.[5], aunque se necesitan tiempos de calentamiento largos ya que las cinéticas de formación de este compuesto son lentas. El PdBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> es un material semiconductor que cristaliza en una estructura de simetría tetragonal (a=8.62Å y c=5.89Å) (20). Su densidad teórica es 8.93g/cm<sup>3</sup>, correspondiendo a 4 fórmulas en la celdilla unidad. El problema de la formación del PdBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> es que se descompone a ~840°C dando PdO y Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (36) y a esta temperatura el PdO se reduce inmediatamente a Pd y el Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> funde, por lo que por encima de esta temperatura las fases en equilibrio son Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(liq) y una aleación Pd(Bi). La temperatura de reducción del PdO procedente de la descomposición del PdBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> coincide con la del PdO puro, lo que indica que la presencia de bismuto no disminuye la temperatura de reducción del PdO. Las aleaciones de Pd(Bi) funden a temperaturas muy bajas y, además, no mojan al dieléctrico por lo que estas reacciones pueden dar lugar a discontinuidades en la lámina metálica y agrietamiento y porosidad en el multicapa.

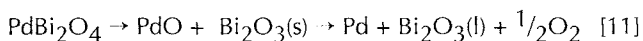
Por tanto, las reacciones que se producen en este intervalo de temperatura son:



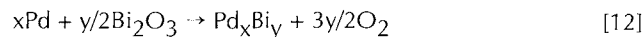
La descomposición del PdBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Eq.[7]) depende de la estabilidad del PdO, ya que

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left[ \frac{a_{\text{PdBi}_2\text{O}_4}}{a_{\text{PdO}} \cdot a_{\text{Bi}_2\text{O}_3}} \right] \quad [10]$$

y, por tanto, cuando el PdO se hace menos estable, la  $a_{\text{PdO}} \rightarrow 0$  y entonces  $\Delta G > 0$ , dando lugar a la citada descomposición del PdBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. La temperatura de esta reacción de descomposición es ~45°C mayor que la de reducción del PdO y ~5°C mayor que la temperatura de fusión del Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por lo que estas dos últimas reacciones tienen lugar inmediatamente según la reacción general:



y una vez que existe el Pd metálico disponible en presencia de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se forman las soluciones sólidas Pd(Bi), mediante la reacción:



La formación del compuesto intermetálico BiPd<sub>3</sub> no se observa.

A 890°C el proceso de reducción se ha completado y a mayores temperaturas se produce la evaporación del Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Las modificaciones volumétricas debidas a las reacciones redox del Pd y a las fusiones del Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd(Bi) tendrán un severo impacto sobre el dieléctrico y el multicapa en su conjunto(37).

La adición de Au o Pt y, por supuesto, Ag minimizan la extensión de todas estas reacciones debido a la disminución de la actividad del Pd, con el consiguiente beneficio sobre el funcionamiento del CCM.

#### 4.2. Reacciones en el sistema PdO:PbO

Las reacciones en el sistema PdO:PbO son muy similares a las del sistema Pd:Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> debido a la formación de un óxido intermedio de composición PdPbO<sub>2</sub> (TablaII), que descompone a una temperatura ligeramente mayor que la de reducción del PdO. Así, por debajo de 400°C, el Pd se oxida completamente a PdO (tras 24 horas de tratamiento) y entre 500° y 800°C los óxidos de Pd y Pb reaccionan completamente según la reacción:



que necesita también tiempos de reacción largos debido a su lenta cinética de reacción.

No existen datos cristalográficos detallados del PdPbO<sub>2</sub> en la literatura exceptuando los de Muller (38) que lo indexa en base a una celdilla unidad tetragonal (a=10.90Å, c=4.65Å).

Entre ~775° y 850°C se producen una serie de reacciones similares a las del sistema Pd:Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y a T≥900°C las fases en equilibrio son únicamente una fase intermetálica PbPd<sub>3</sub> y PbO.

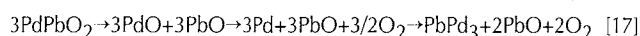
A ~775°C comienza a reducirse el PdO presente sin reaccionar (ver Tabla II). Esta temperatura de reducción es ~18°C menor que la del PdO puro, lo que indica que la presencia de plomo disminuye el intervalo de estabilidad del PdO, de forma similar a como lo hace la Ag. A ~830°C tiene lugar la reacción de descomposición del PdPbO<sub>2</sub> según la ecuación:



Esta descomposición también depende de la estabilidad del PdO, ya que

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left[ \frac{a_{\text{PdPbO}_2}}{a_{\text{PdO}} \cdot a_{\text{PbO}}} \right] \quad [16]$$

Por tanto, cuando el PdO se reduce,  $a_{\text{PdO}} \rightarrow 0$  y entonces  $\Delta G > 0$ . En este sistema la temperatura de descomposición del PdPbO<sub>2</sub> es ~55°C mayor que la de reducción del PdO y se completa a 850°C según la reacción general:



El compuesto intermetálico formado a  $T \geq 900^\circ\text{C}$  tiene una estructura cúbica centrada en las caras análoga a la del  $\text{AuCu}_3$ , con átomos de Pb en los vértices y de Pd en el centro de las caras y un parámetro de red  $a=4.02\text{\AA}$ . Su temperatura de fusión es  $1220^\circ\text{C}$  y forma un líquido peritético a  $\sim 835^\circ\text{C}$  (20).

A  $T \sim 865^\circ\text{C}$  se produce la fusión del PbO y a  $T > 1000^\circ\text{C}$  su vaporización



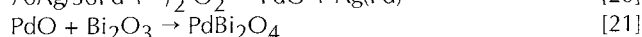
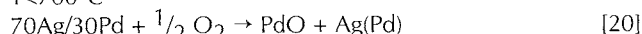
Al igual que ocurre en el sistema  $\text{Pd:Bi}_2\text{O}_3$ , los cambios volumétricos debidos a las reacciones redox y las fusiones del PbO y  $\text{PbPd}_3$  pueden perjudicar a la estructura y funcionamiento del multicapa.

### 4.3. Reacciones en los sistemas $\text{Ag/Pd:Bi}_2\text{O}_3$ y $\text{Ag/PdO:PbO}$

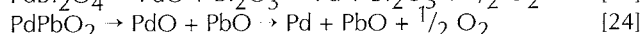
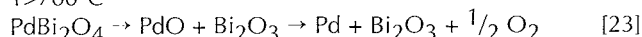
La solubilidad del Bi y Pb en Ag es muy limitada, de acuerdo con los diagramas de equilibrio de fases Ag-Bi y Ag-Pb, dicha solubilidad alcanza un valor máximo de 0.5at% de Bi y 1.1at% de Pb, respectivamente. Por otro lado, en los sistemas  $\text{Ag:Bi}_2\text{O}_3$  ó  $\text{Ag:PbO}$  no se observa disolución de bismuto o plomo en la plata, por lo que la interacción de las aleaciones Ag/Pd con los óxidos de Bi y Pb pueden estudiarse sin que se vean modificadas por la disolución de Pb o Bi en la Ag.

Los estudios de las reacciones en estos sistemas muestran que la temperatura de reducción del PdO depende de la relación Ag/Pd debido a la variación no lineal de la actividad química del Pd en dichas aleaciones (27,29,39-40). Por ejemplo, la temperatura de descomposición del PdO en la aleación 70Ag/30Pd es  $\sim 675^\circ\text{C}$  y la de descomposición del  $\text{PdBi}_2\text{O}_4$  y  $\text{PdPbO}_2$  es  $\sim 710^\circ\text{C}$ , temperaturas todas ellas menores que en los sistemas  $\text{Pd:Bi}_2\text{O}_3$  ó  $\text{Pd:PbO}$  puros. Por tanto, la secuencia de las reacciones de interacción electrodo-dieléctrico cuando se emplea la aleación 70Ag/30Pd pueden describirse como:

$T < 700^\circ\text{C}$



$T > 700^\circ\text{C}$



Las fases en equilibrio para estos sistemas 70Ag/30Pd: $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y 70Ag/30Pd:PbO en función de la relación aleación:óxido se resumen en la Tabla III (20). Como puede verse en estas tablas, la relación Ag/Pd no solo afecta a la temperatura de descomposición del  $\text{PdBi}_2\text{O}_4$  y  $\text{PdPbO}_2$ , sino que también influye en la formación de las aleaciones Pd(Bi) y del compuesto intermetálico  $\text{PbPd}_3$ . Así, a  $T < 700^\circ\text{C}$ , el PdO es estable, produciéndose las reacciones [21] y [22] y la relación exacta Ag:Pd en la aleación depende de la temperatura(31). El PdO se reduce a  $\sim 675^\circ\text{C}$  y a  $T \sim 710^\circ\text{C}$  el  $\text{PdBi}_2\text{O}_4$  y el  $\text{PdPbO}_2$  formados a  $\sim 500^\circ\text{C}$  se descomponen de acuerdo con las reacciones [23] y [24]. El Pd que queda libre se disuelve de nuevo en la aleación Ag(Pd) para dar lugar a la relación 70Ag/30Pd inicial y, a diferencia de los sistemas con Pd puro, no se observa la formación de la aleación Pd(Bi) o del compuesto intermetálico  $\text{PbPd}_3$ .

La temperatura de formación del  $\text{PdBi}_2\text{O}_4$  ó  $\text{PdPbO}_2$  es aproximadamente la misma para todas las relaciones Ag:Pd, sin embargo sus temperaturas de descomposición sí son diferentes dependiendo del contenido en Ag, siendo  $35^\circ\text{C}$ - $55^\circ\text{C}$  mayores que la temperatura de reducción del PdO en función del porcentaje de Ag.

La formación del Pd(Bi) ó  $\text{PbPd}_3$  sí depende fuertemente de la relación Ag:Pd, así, cuando el contenido en Ag es menor del 60% sí aparecen estas fases. Este hecho está relacionado con la actividad química del Pd en la aleación Ag/Pd, así como con la energía libre de formación de dicha aleación. De esta manera, en la aleación 60Ag/40Pd, el calor de formación de estos compuestos alcanza su valor máximo ( $-5.7\text{kJ/mol}$ )(41) indicando que la solución sólida con relación Ag:Pd=60:40 es la más estable del sistema Ag-Pd. Con la disolución de Bi o Pb, la composición termodinámicamente más estable no cambia, pero la formación de las fases Pd(Bi) y  $\text{PbPd}_3$  sí se modifica con la proporción de Ag. De hecho, teniendo en cuenta las expresiones de la energía libre de Gibbs de las reacciones de formación de estos compuestos:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left( \frac{a_{\text{Pd(Bi)}} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_{\text{Pd(Ag)}} \cdot a_{\text{Bi}_2\text{O}_3}} \right) \quad [26]$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left( \frac{a_{\text{PbPd}_3} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_{\text{Pd(Ag)}}^3 \cdot a_{\text{PbO}}} \right) \quad [27]$$

y que  $a_{\text{Bi}_2\text{O}_3}$ ,  $a_{\text{PbO}}$ , y  $a_{\text{PbPd}_3}$  son 1, independientemente de la relación Ag:Pd y que  $a_{\text{Pd(Bi)}}$  es una constante en el límite de solución sólida, entonces sólo  $a_{\text{Pd(Ag)}}$  depende fuertemente de la relación Ag:Pd (ver Fig.4) (31), desviándose negativamente de la ley de Raoult cuando  $\text{Pd} < 45\%$ . Por ello, cuanto menor sea  $a_{\text{Ag(Pd)}}$  más positiva será  $\Delta G$  y las reacciones de formación del Pd(Bi) y  $\text{PbPd}_3$  no tendrán lugar. Además de la menor actividad química del Pd, la reactividad despreciable entre la Ag y el

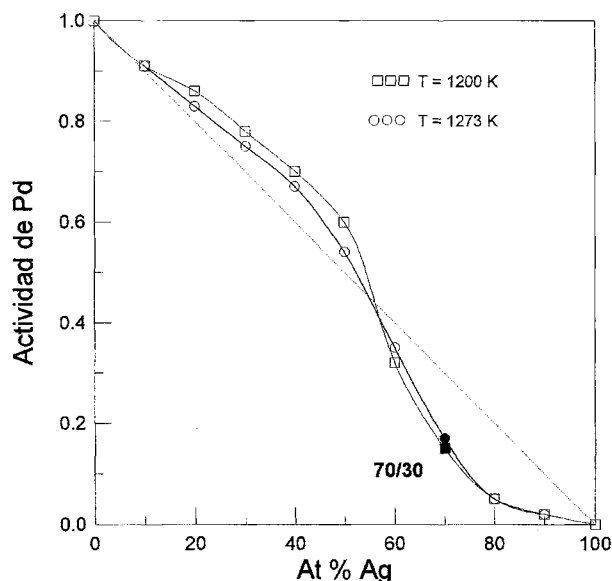


Fig.4. Actividad termodinámica del Pd en las soluciones sólidas Ag/Pd.

$\text{Bi}_2\text{O}_3$  o  $\text{PbO}$  estabiliza la actividad de Ag en un valor elevado, disminuyendo así la tendencia a la reacción a medida que aumenta la proporción de Ag en las aleaciones Ag/Pd.

A partir de estos datos se han establecido las relaciones de equilibrio de fases en los sistemas Ag/Pd: $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y Ag/Pd: $\text{PbO}$  en aire y que se ilustran en la Figs.5 y 6.

Todas las reacciones anteriores descritas para los sistemas Pd: $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , Pd: $\text{PbO}$ , Ag/Pd: $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y Ag/Pd: $\text{PbO}$  tienen mucha influencia sobre el funcionamiento de los CCMs. En primer lugar debe considerarse la formación de fases que funden a temperaturas menores de las esperadas dando discontinuidades en la lámina metálica y que pueden dividirse en tres grupos:

- formación de fases con bajas temperaturas de solidus, como el Pd(Bi) y Ag/Pd(Bi)
- Formación de compuestos de Pd, como el  $\text{PbPd}_3$ , que hacen aumentar la relación Ag/Pd de la aleación con la consiguiente disminución de su temperatura de fusión
- Formación de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y  $\text{PbO}$  libres debido a la descomposición del  $\text{PdBi}_2\text{O}_4$  y  $\text{PdPbO}_2$ , respectivamente

Como ya hemos dicho, menores relaciones Ag:Pd, mayores presiones parciales de  $\text{O}_2$  y velocidades de calentamiento más lentas favorecen la formación de estos compuestos.

#### 4.4. Reacciones entre el Pd y compuestos de Bi

Las reacciones descritas anteriormente no solo tienen lugar con el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  puro, sino que también pueden producirse con mayor o menor extensión con compuestos de bismuto y las fases en equilibrio dependen de la fracción molar de Bi en ellos. En la Tabla IV se resumen las distintas fases producto de la reacción entre el Pd y diversos compuestos de Bi con diferente fracción molar de bismuto. Los datos resumidos en esta tabla indican que los compuestos de Bi con menor estabilidad termodinámica (mayor fracción molar de bismuto) reaccionan con Pd a menor temperatura y que la formación del  $\text{PdBi}_2\text{O}_4$  es posible si estas reacciones tienen lugar por debajo de  $835^\circ\text{C}$ , temperaturas a las cuales este compuesto es estable(20).

#### 4.5. Reacciones entre el Pd y compuestos de Pb

Las Tablas V y VI resumen las fases en equilibrio formadas por la interacción del Pd con diversos compuestos de Pb con una relación Pd:cerámico 50:50 y 75:25, respectivamente y en las que se pone de manifiesto que las distintas reacciones no están influidas por la relación PdO:cerámico ya que en ningún caso se forma  $\text{PdPbO}_2$  por debajo de  $800^\circ\text{C}$ , aunque es estable hasta  $830^\circ\text{C}$ , ni tampoco se observa la formación del compuesto intermetálico  $\text{PbPd}_3$ . Por el contrario, en todos los casos se produce la formación de la aleación Pd(Pb), y debido a que la temperatura de sinterización de todos estos compuestos de plomo es de al menos  $1200^\circ\text{C}$ , la formación de esta aleación es inevitable. Debido a la aparición de Pd(Pb), la conductividad eléctrica y la temperatura de fusión del electrodo disminuyen y, lo que es más importante, la estequiometría y composición del dieléctrico también se modificará. Este hecho se refleja claramente en el caso del  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PMN) ya que se produce la formación de una fase secundaria tipo pirocloro, descrita como  $\text{Pb}_{1.83}\text{Nb}_{1.71}\text{Mg}_{0.29}\text{O}_{6.39}$ , en la interfase Pd-PMN, lo que degrada severamente las propiedades dieléctricas del multicapa (42).

Al igual que ocurre en las reacciones del Pd con el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ó

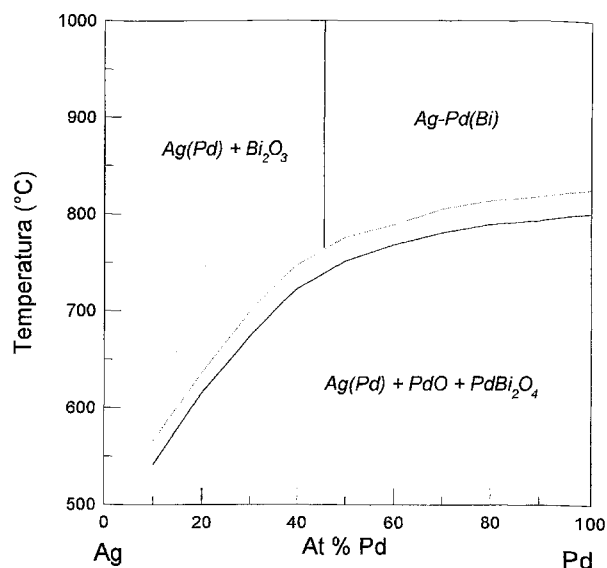


Fig.5. Relaciones de fase del sistema Ag/Pd- $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{O}_2$  en aire

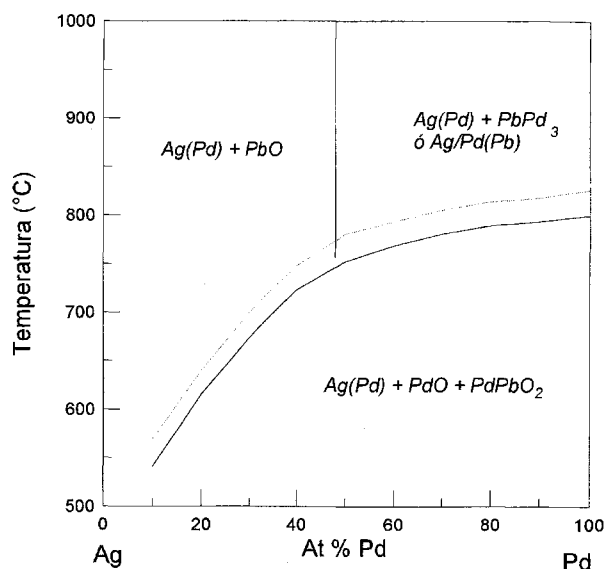


Fig.6. Relaciones de fase del sistema Ag/Pd- $\text{PbO}$ - $\text{O}_2$  en aire

$\text{PbO}$ , la reactividad del Pd con los compuestos de Bi o Pb también depende de la relación Ag:Pd. El uso de la aleación con un contenido de Ag superior al 70% previene la formación de las aleaciones Pd(Bi) y Pd(Pb), debido a la menor actividad del Pd.

## 5. DIFUSIÓN Y PÉRDIDA DE Ag

Como ya se ha dicho, los resultados de los estudios de las interacciones metal-dieléctrico en las aleaciones Ag/Pd ponen de manifiesto que la presencia de mayores contenidos de Ag pueden disminuir la interacción de los electrodos con el dieléctrico cerámico. Sin embargo, cuando el porcentaje de Ag es elevado, la relación Ag:Pd antes y después de la cosinterización puede no ser la misma ya que la Ag se difunde en los die-

TABLA III: EQUILIBRIO DE FASES EN EL SISTEMA 70Ag/30Pd:Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Y 70Ag/30Pd:PbO EN FUNCIÓN DE LA RELACIÓN ALEACIÓN:ÓXIDO

Temperatura (°C)	75/25	50/50	25/75
500	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + PdO Ag(Pd) + PdBi <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + PdO Ag(Pd) + PdBi <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + PdO Ag(Pd) + PdBi <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
600	Ag(Pd) PdBi <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Ag(Pd) PdBi <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Ag(Pd) PdBi <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
700	Ag(Pd) PdBi <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ag(Pd) + Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PdBi <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ag(Pd) + Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PdBi <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
800	70Ag/30Pd Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70Ag/30Pd Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70Ag/30Pd Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
900	70Ag/30Pd Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70Ag/30Pd Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70Ag/30Pd Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Temperatura (°C)	75/25	50/50	25/75
400	PbO + PdO Ag(Pd)	PbO + PdO Ag(Pd)	PbO + PdO Ag(Pd)
500	PdPbO <sub>2</sub> + PdO Ag(Pd)	PdPbO <sub>2</sub> + PdO Ag(Pd)	PbO + PdPbO <sub>2</sub> Ag(Pd)
600	PdPbO <sub>2</sub> + PdO Ag(Pd)	PdPbO <sub>2</sub> + PdO Ag(Pd)	PbO + PdPbO <sub>2</sub> Ag(Pd)
700	PdPbO <sub>2</sub> + PdO Ag(Pd)	PdPbO <sub>2</sub> + PdO Ag(Pd)	PbO + PdPbO <sub>2</sub> Ag(Pd)
800	70Ag/30Pd PbO	70Ag/30Pd PbO	70Ag/30Pd PbO
900	70Ag/30Pd PbO	70Ag/30Pd PbO	70Ag/30Pd PbO

léctricos cerámicos con estructura de perovskita, lo que afecta drásticamente al desarrollo microestructural y funcionamiento eléctrico del multicapa (43). En un CCM la difusión de Ag en volumen puede producirse si el dieléctrico es poroso o experimenta muchos ciclos térmicos. La pérdida de Ag se produce por difusión a lo largo de la lámina metálica seguida de la evaporación en los extremos (expuestos al aire), o directamente mediante difusión desde los extremos. La pérdida de Ag cambia la relación Ag:Pd, aumentando su contenido en Pd y haciendo que el electrodo sea más susceptible a las reacciones del Pd descritas en las secciones anteriores, de manera que incluso electrodos con relaciones Ag:Pd ≥ 70:30 pueden sufrir reacciones con el Bi o el Pb. Además, se produce un aumento de la resistividad eléctrica del electrodo, debido a su enriquecimiento en Pd y una disminución de la capacidad del condensador, junto con un aumento de las pérdidas dieléctricas, especialmente a altas frecuencias, causado por un empobrecimiento del contacto eléctrico entre las láminas de electrodo y dieléctrico.

Como ya hemos dicho, la difusión de Ag hacia el dieléctrico modifica su microestructura y comportamiento eléctrico. La difusión de Ag afecta al crecimiento de grano del BaTiO<sub>3</sub> y PLZT (44-46) y modifica sus propiedades eléctricas al entrar en la posición A de la perovskita (47-48). De hecho, la sustitución de Ag en el PZT a altas temperaturas da lugar a una disminución de sus propiedades piezoeléctricas (49).

En la literatura se recoge que la Ag migra preferencialmente a través de la porosidad abierta o del borde de grano en el PZT (47,48) y que este fenómeno es prácticamente inevitable debido a la mayor temperatura de densificación del dieléctrico. Sin

embargo, recientemente se han publicado resultados mucho más prometedores en los que se indica que no existe migración de Ag cuando el dieléctrico se ha procesado de manera tan adecuada que se produce el cierre de su porosidad a temperaturas menores que las del comienzo de la migración de la Ag (50). Así, en las multicapas de PZT estudiadas por Nieto (50) el estudio de la porosidad permite observar un fenómeno de coalescencia de poros a medida que aumenta la temperatura de sinterización, al mismo tiempo que se produce su desaparición, de manera que tiene lugar una evolución de la porosidad abierta a porosidad cerrada a T < 1100°C, concretamente a 1050°C. Debido a que la difusión de Ag hacia el dieléctrico cerámico se produce a través de la porosidad abierta y que su actividad es muy elevada a partir de ~1050°C, en general se producirá la migración masiva de Ag a través de esta porosidad abierta. Sin embargo, debido al cierre de esta porosidad antes de que comience la difusión de Ag, ésta no tendrá lugar, evitándose así los problemas de presencia de Ag en la matriz dieléctrica.

La difusión y pérdida de Ag también puede minimizarse disminuyendo la relación Ag:Pd en los electrodos ya que las aleaciones con alto contenido de Pd tienen puntos de fusión mayores y menor movilidad de la Ag. Debido a que la vaporización del Pd es del orden de 4 órdenes de magnitud menor que la de la Ag (51), tanto la difusividad en volumen como la presión de vapor pueden reducirse grandemente con la adición de Pd. Sin embargo, esto encarece la aleación de Ag/Pd y la hace más susceptible a las diversas reacciones descritas anteriormente.

## 6. INTERACCIONES METAL-VEHÍCULO ORGÁNICO

Tanto el Pd como la Ag son metales de transición con muy buenas propiedades de catálisis que, de hecho, se emplean para catalizar reacciones de oxidación, descomposición o hidrogenación de numerosos compuestos orgánicos (52-55). Debido a que la tinta de electrodo está constituida principalmente por una fase metálica y una fase orgánica, deben tener-

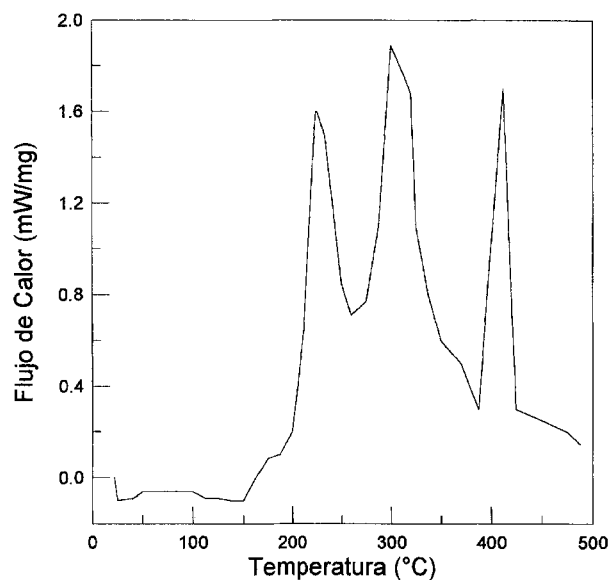


Fig.7. Curva de Calorimetría Diferencial de Barrido de una tinta de electrodo de Ag/Pd tras la etapa de secado (34).



se muy en cuenta las posibles reacciones de catálisis metal-orgánico cuando se emplean las aleaciones de Ag/Pd.

Pepin (34) ha estudiado estas reacciones de catálisis metal-orgánico empleando la técnica de calorimetría diferencial de barrido para establecer los calores de reacción y la temperatura a las que se producen estas reacciones. Sus resultados se muestran en la Fig.7, en la que el pico exotérmico que aparece a  $\sim 375^\circ\text{C}$  se atribuye a la oxidación del Pd a PdO y los picos entre  $375^\circ$  y  $500^\circ\text{C}$ , también exotérmicos, se deben a la descomposición de los compuestos orgánicos. Además aparecen dos picos exotérmicos a  $\sim 225^\circ$  y  $300^\circ\text{C}$  que se asocian con la interacción catalítica entre la aleación 70Ag/30Pd y las resinas orgánicas constituyentes de la pasta de electrodo. Mediante este estudio se ve que las reacciones de catálisis se producen a baja temperatura, donde el CCM es todavía frágil y pueden generar múltiples defectos debido a la aparición de puntos calientes en ciertas regiones del electrodo, dando lugar, además, a rápidas expulsiones de gases procedentes de la descomposición de las resinas (25, 55). Todos estos hechos pueden producir la ruptura de la interfase metal-dieléctrico, especialmente debido a que, como ya se ha indicado, el multicapa es todavía frágil a las temperaturas a las que se producen estas reacciones.

La acción catalítica de un metal depende de su tamaño de partícula, superficie específica y estructura superficial, ya que estos factores determinan la cantidad de superficie metálica disponible para la adsorción química de los componentes orgánicos. Por ello, cuanto más activas sean las posiciones superficiales del metal, mayor será la interacción metal-orgánico. Así, la reacción de catálisis puede minimizarse o, incluso, eliminarse ajustando cuidadosamente los parámetros morfológicos de las partículas metálicas, evitando tamaños de partícula extremadamente pequeños, pasivando la superficie de metal para reducir la actividad metal-orgánico (34,55), reduciendo la proporción de resinas orgánicas en la tinta de electrodo o reduciendo la presión parcial de  $\text{O}_2$  a bajas temperaturas, lo que limita la reacción.

## 7. EFECTOS DEL DESAJUSTE EN LA CONTRACCIÓN DURANTE LA SINTERIZACIÓN DE LOS CONDENSADORES CERÁMICOS MULTICAPA

La sinterización de láminas metálicas de Ag/Pd en los dispositivos multicapa tiene lugar de manera muy distinta a su sinterización en volumen debido a que se trata de una disposición rígida (56-58). El conocimiento del mecanismo de sinterización de una lámina sujeta a un soporte rígido es muy importante para evitar la aparición de defectos en el multicapa durante la cosinterización. Las características de los polvos metálicos y cerámicos, la uniformidad de la microestructura en verde y los aditivos inorgánicos de la lámina metálica tienen grandes efectos de control sobre el proceso de densificación y la evolución microestructural.

Debido a que el CCM es un verdadero composite en el sentido de que una película metálica y un óxido cerámico deben sinterizarse conjuntamente sin destruir su integridad física, las diferentes características de la contracción durante la sinterización de la fase metálica y de la fase cerámica, actúan produciendo tensiones en el multicapa que se traducen en forma de laminaciones masivas, generalmente en el interior del componente (Fig.8).

La aparición de estos defectos está provocada por las dife-

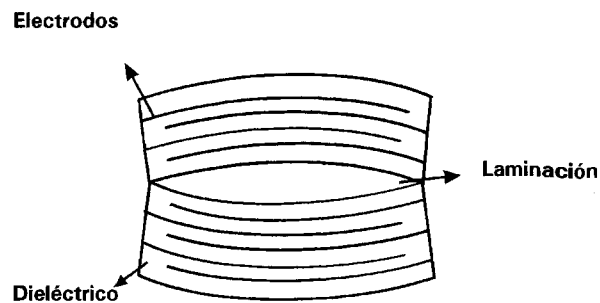


Fig.8. Esquema de un CCM sinterizado en el que se ha producido una laminación debida al desajuste en la contracción.

rencias en los intervalos de temperatura y velocidad de contracción del electrodo y el dieléctrico durante la cosinterización (34). Por ejemplo, en los electrodos 70Ag/30Pd, el elevado porcentaje de Ag hace que comiencen a contraer después de que el Pd, que se había oxidado a PdO durante la etapa de quemado de orgánicos, se reduzca de nuevo a la forma metálica. Esto se produce a  $\sim 700^\circ\text{C}$  en esta composición, pero a temperaturas mayores para electrodos más ricos en Pd (29). Los dieléctricos compatibles con electrodos de 70Ag/30Pd no comienzan a contraer hasta  $\sim 900^\circ\text{C}$ - $1000^\circ\text{C}$ , mientras que el electrodo lo hace a  $\sim 600^\circ\text{C}$  completando su contracción a  $\sim 800^\circ\text{C}$ . Este desajuste en las temperaturas a las que el electrodo y el dieléctrico contraen, provocan la aparición de defectos. Para eliminarlos, los intervalos a los que el electrodo y/o el dieléctrico contraen deben modificarse para que coincidan lo más posible. De hecho, existen varias maneras de modificar las características de contracción de un electrodo, como por ejemplo, la modificación de su superficie específica (28) o la adición de compuestos inorgánicos como el  $\text{ThO}_2$  o el  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  que aumentan la temperatura de sinterización del electrodo (15).

## 8. DEFECTOS EN LOS CONDENSADORES CERÁMICOS MULTICAPA

El problema físico que afecta más gravemente a los CCMs son las laminaciones, que se definen como separaciones entre las láminas cerámicas y metálicas del multicapa, y que son la causa principal de bajos rendimientos en la fabricación de CCMs y, por tanto, del incremento de su coste. Las laminaciones en los CCMs son una de las causas de su agrietamiento y pueden actuar como núcleos de grietas cuando el multicapa se somete a choques térmicos, por ejemplo, durante el proceso de soldadura.

### 8.1. Laminaciones en verde

Las laminaciones en verde son separaciones de la lámina metálica y la lámina cerámica una vez que se ha secado el electrodo, y que se producen durante la etapa de serigrafía. Estas laminaciones en verde no desaparecen durante los tratamientos térmicos a que se somete al multicapa (quemado de orgánicos y sinterización), por lo que permanecen en el componente final. Este efecto se ilustra en las Figs.9.a y 9.b, en las que puede verse la evolución de un defecto presente en un multicapa en verde de  $0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.1\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$  con electrodos 70Ag/30 Pd tras la cosinterización (59).

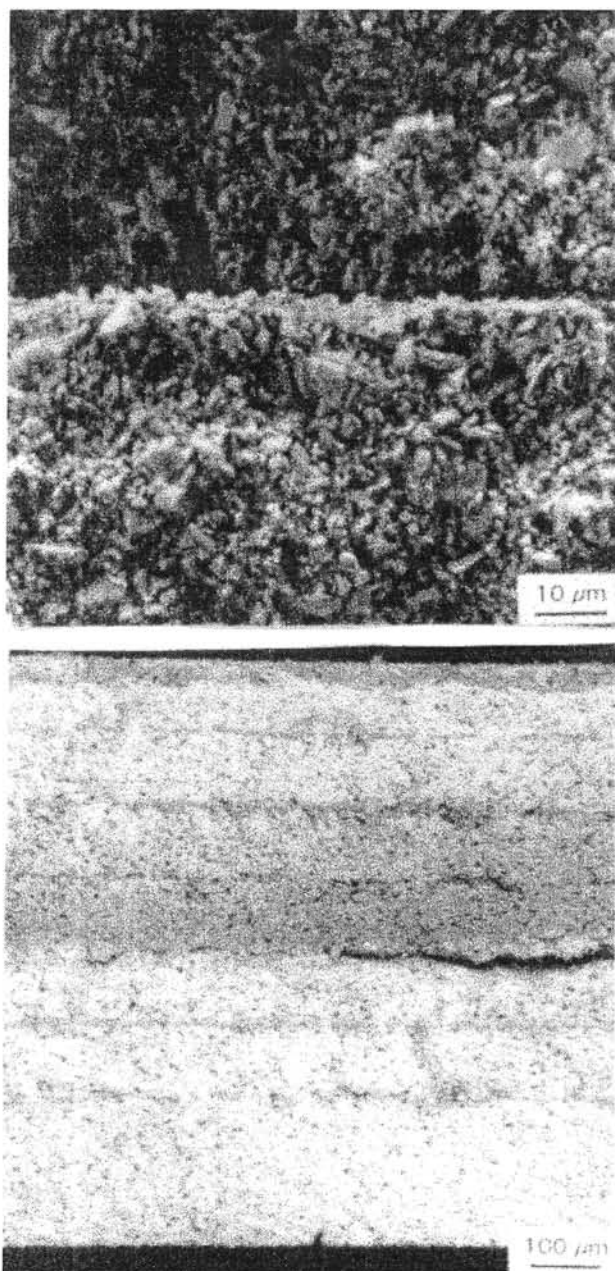


Fig.9. Micrografías de MEB de un condensador cerámico multicapa 0.9PMN-0.1PZT a) con una laminación en verde y b) evolución de la laminación tras la sinterización.

Las laminaciones en verde están causadas por una pobre adhesión entre el electrodo seco y la lámina de dieléctrico sobre la que se ha aplicado. Pueden, además, agravarse debido a tensiones de cizalla durante el apilamiento de las láminas y tienen mayor importancia cuanto menores sean las dimensiones del CCM, ya que aumenta el número de tensiones de cizalla por unidad de área.

Las laminaciones en verde suelen aparecer únicamente cuando se llevan a cabo procesos de apilado en seco. En el apilamiento en húmedo, en el que se usa una barbotina del polvo dieléctrico que se aplica o cuele sobre el electrodo ya seco, las laminaciones en verde son muy improbables, aunque no imposibles.

El problema básico que presentan este tipo de laminaciones es que son muy difíciles de observar ya que se requieren técnicas especiales que permitan estudiar la sección transversal del mul-

ticapa sin modificar la laminación y sin crear otras adicionales debidas al corte de dicha sección, ya que entonces las laminaciones en verde observadas no serían representativas.

## 8.2. Laminaciones durante la etapa de quemado de orgánicos

El contenido de productos orgánicos, especialmente de resina en la pasta del electrodo, tiene un efecto directo sobre la aparición de laminaciones (60). El vehículo orgánico de una tinta de electrodo está compuesto por dos tipos de orgánicos: resinas y disolventes. Las primeras, basadas generalmente en celulosa o sus derivados, dotan a la tinta de la viscosidad requerida para el proceso de serigrafía, pero deben eliminarse durante la etapa de quemado de los orgánicos (500°-600°C). Los disolventes disuelven a las resinas y se eliminan principalmente durante la etapa de secado de los electrodos tras la serigrafía. Debido a las diferencias de densidad entre los componentes metálicos y orgánicos, la fracción volumétrica de estos últimos en un electrodo interno de un CCM típico es elevada respecto a la fracción volumétrica de la fase metálica.

Un menor contenido en resinas en la pasta del electrodo tiene varios efectos beneficiosos, ya que la eliminación de orgánicos durante el quemado es más sencilla, produciendo así menos laminaciones. Además, se reduce la cantidad de resina disponible para las posibles reacciones de catálisis metal-orgánico, que también pueden dar lugar a laminaciones.

Un beneficio que también se produce, aunque es menos obvio, es la mejora del empaquetamiento en verde de los polvos metálicos, de manera que una tinta de electrodo con un bajo contenido en resinas tendrá un empaquetamiento más denso de la fase metálica, dando lugar a electrodos sinterizados con menor espesor y más densos y, por tanto, con mejor conductividad eléctrica.

## 8.3. Laminaciones causadas por las interacciones metal-orgánico

Las reacciones de catálisis entre los componentes orgánicos y la fase metálica del electrodo durante la etapa de quemado también producen laminaciones (60). Las reacciones exotérmicas de catálisis dan lugar a una rápida eliminación de gases procedentes de la descomposición de la fase orgánica, así como a la generación de zonas localizadas de alta temperatura en los electrodos internos de los CCMs. Ambos procesos pueden producir la ruptura física de la interfase metal-dieléctrico durante la etapa de quemado de orgánicos, donde el multicapa es todavía frágil.

## 8.4. Laminaciones debidas a desajustes en la contracción

El mecanismo de la formación de laminaciones debidas a desajustes en la contracción entre la lámina de dieléctrico y de electrodo se ilustra en la Fig.10 considerando una única lámina de electrodo y de dieléctrico. Así, durante la cosinterización el electrodo comienza a contraer y a densificar antes de que lo haga la lámina cerámica, dando lugar a un curvado de ambas láminas. Esta tendencia a curvarse se produce más fácilmente en los extremos superior e inferior del multicapa, lo que genera tensiones hacia el interior y cuya disipación de energía se manifiesta con la aparición de laminaciones.

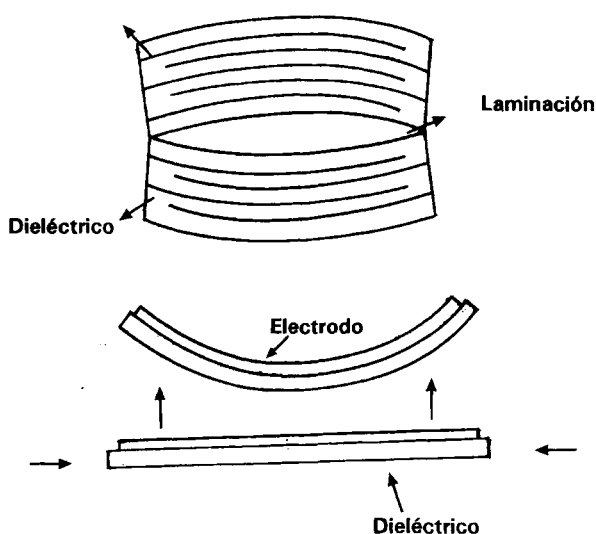
**Electrodos**

Fig.10. Esquema del mecanismo de la aparición de laminaciones durante la sinterización, debidas al desajuste en la contracción (34).

## 9. PARÁMETROS GENERALES QUE AFECTAN A LAS PROPIEDADES FINALES DE LOS CONDENSADORES CERÁMICOS MULTICAPA

Dependiendo de su aplicación, los requerimientos generales

de un electrodo metálico que afectan al funcionamiento final del CCM son una elevada conductividad eléctrica, buena adhesión a la lámina de dieléctrico y facilidad para el enlace metal-cerámico. Todas las propiedades de la lámina metálica están controladas por varios parámetros entre los que se incluyen los constituyentes de la tinta, las características físicas de los polvos metálicos y de los aditivos orgánicos, las propiedades reológicas de la pasta de electrodo, el procesado, las reacciones redox de los metales y la interacción de estos con los componentes orgánicos y con la fase cerámica.

### 9.1. Constituyentes de la tinta de electrodo

En general, sea cual sea su aplicación, las pastas de electrodo tienen cuatro componentes genéricos. La fase metálica, que sirve de conductor funcional y que generalmente está formulada sobre aleaciones de Ag/Pd, el disolvente, el aglomerante temporal y un aglomerante permanente que constituyen la llamada resina incorporada a la tinta de electrodo (61). Cada uno de ellos tiene diversos efectos sobre las propiedades finales de los CCMs, las cuales se resumen a continuación

#### 9.1.1. FASE METÁLICA. POLVOS DE Ag/Pd

En general pueden usarse dos tipos de polvos de Ag/Pd: coprecipitados o mezclas y aleaciones o soluciones sólidas. Los polvos coprecipitados son una mezcla física de dos componentes (polvo de Ag y polvo de Pd puros) perfectamente distinguibles, con uni-

TABLA IV: EQUILIBRIO DE FASES ENTRE EL Pd Y COMPUESTOS DE Bi

Relación Pd:Bi = 75:25 (at%)					
T° (°C)	$Pd/Bi_2(SnO_3)_{0.3}$ ( $\chi_m^{Bi} = 0.14$ )	$Pd/Bi_2Ti_2O_7$ ( $\chi_m^{Bi} = 0.18$ )	$Pd/Bi_4Ti_3O_{12}$ ( $\chi_m^{Bi} = 0.21$ )	$Pd/Bi_{12}TiO_{20}$ ( $\chi_m^{Bi} = 0.36$ )	$Pd/(Bi_2O_3)_{0.8}(BaO)_{0.2}$ ( $\chi_m^{Bi} = 0.36$ )
650	∄ reac con Pd $Bi_2Sn_2O_7 + SnO_2$	∄ reac	∄ reac	∄ reac	$PdBi_2O_4$ $(Bi_2O_3)_{0.8}(BaO)_{0.2}$
800	∄ reac con Pd $Bi_2Sn_2O_7 + SnO_2$	∄ reac	∄ reac	$PdBi_2O_4$ $Bi_{12}TiO_{20}$	$PdBi_2O_4$ $(Bi_2O_3)_{0.8}(BaO)_{0.2}$
900	∄ reac con Pd $Bi_2Sn_2O_7 + SnO_2$	∄ reac	∄ reac	$Pd(Bi) a_o = 3.97 \text{ \AA}$ $Bi_{12}TiO_{20}$	$Pd(Bi) a_o = 3.96 \text{ \AA}$ $(Bi_2O_3)_{0.8}(BaO)_{0.2}$
1000	∄ reac con Pd $Bi_2Sn_2O_7 + SnO_2$	$Pd(Bi) a_o = 3.95 \text{ \AA}$ $Bi_2Ti_4O_{11}$	$Pd(Bi) a_o = 3.96 \text{ \AA}$ $Bi_2Ti_4O_{11}$ $Bi_2Ti_3O_{12}$	$Pd(Bi) a_o = 3.98 \text{ \AA}$ $Bi_{12}TiO_{20}$	$Pd(Bi) a_o = 3.98 \text{ \AA}$ $(Bi_2O_3)_{0.8}(BaO)_{0.2}$
1100	∄ reac con Pd $Bi_2Sn_2O_7 + SnO_2$	$Pd(Bi) a_o = 3.96 \text{ \AA}$ $Bi_2Ti_4O_{11}$	$Pd(Bi) a_o = 3.98 \text{ \AA}$ $Bi_2Ti_4O_{11}$ $Bi_2Ti_3O_{12}$	$Pd(Bi) a_o = 3.98 \text{ \AA}$ $Bi_{12}TiO_{20}$	$Pd(Bi) a_o = 3.98 \text{ \AA}$ $(Bi_2O_3)_{0.8}(BaO)_{0.2}$
1200	$d(Bi) a_o = 3.96 \text{ \AA}$ $SnO_2$				

$\chi_m^{Bi}$  = fracción molar de Bi

TABLA V: EQUILIBRIO DE FASES ENTRE EL Pd Y COMPUESTOS DE Pb (RELACIÓN Pd: CERÁMICO 50:50)

T° (°C)	50Pd/50Pb(Mg <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub>	50Pd/50Pb(Zr <sub>0.52</sub> Ti <sub>0.48</sub> )O <sub>3</sub>	50Pd/50PbTiO <sub>3</sub>
650	-	-	-
800	Pd(Pb) a <sub>o</sub> = 3.96 Å Pb <sub>1.83</sub> Nb <sub>1.71</sub> Mg <sub>0.29</sub> O <sub>6.39</sub> Pb(Mg <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub>	-	-
900	Pd(Pb) a <sub>o</sub> = 3.96 Å Pb <sub>1.83</sub> Nb <sub>1.71</sub> Mg <sub>0.29</sub> O <sub>6.39</sub> Pb(Mg <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub>	Pd(Pb) a <sub>o</sub> = 3.95 Å Pb(Zr <sub>0.52</sub> Ti <sub>0.48</sub> )O <sub>3</sub>	Pd(Pb) a <sub>o</sub> = 3.93 Å PbTiO <sub>3</sub>
1000	Pd(Pb) a <sub>o</sub> = 3.97 Å Pb <sub>1.83</sub> Nb <sub>1.71</sub> Mg <sub>0.29</sub> O <sub>6.39</sub> Pb(Mg <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub>	Pd(Pb) a <sub>o</sub> = 3.96 Å Pb(Zr <sub>0.52</sub> Ti <sub>0.48</sub> )O <sub>3</sub>	Pd(Pb) a <sub>o</sub> = 3.94 Å PbTiO <sub>3</sub>
1100	Pd(Pb) a <sub>o</sub> = 3.97 Å Pb <sub>1.83</sub> Nb <sub>1.71</sub> Mg <sub>0.29</sub> O <sub>6.39</sub>	Pd(Pb) a <sub>o</sub> = 3.97 Å Pb(Zr <sub>0.52</sub> Ti <sub>0.48</sub> )O <sub>3</sub>	Pd(Pb) a <sub>o</sub> = 3.95 Å PbTiO <sub>3</sub>
1200	Pd(Pb) a <sub>o</sub> = 3.97 Å Pb <sub>1.83</sub> Nb <sub>1.71</sub> Mg <sub>0.29</sub> O <sub>6.39</sub>	Pd(Pb) a <sub>o</sub> = 3.97 Å Pb(Zr <sub>0.52</sub> Ti <sub>0.48</sub> )O <sub>3</sub>	Pd(Pb) a <sub>o</sub> = 3.96 Å PbTiO <sub>3</sub>

camente una pequeña proporción de solución sólida entre ambos. Generalmente se obtienen a través de un proceso de coprecipitación química a partir de disoluciones acuosas de sales de Ag y Pd (AgNO<sub>3</sub> y PdCl<sub>2</sub>, generalmente) (62). Los polvos aleados, que son una solución sólida completa monofásica de ambos componentes, también suelen obtenerse mediante un proceso de coprecipitación química similar al de los polvos coprecipitados, pero seguido de un calentamiento en atmósfera inerte.

La relación Ag/Pd empleada en la aleación que constituye el electrodo depende de la conductividad eléctrica deseada y de la temperatura de sinterización del dieléctrico. Si se aumenta el contenido en Pd se produce un aumento de la temperatura de fusión del electrodo, mientras que la variación de la conductividad no depende únicamente de este factor, sino también de la posible presencia de fase vítrea en la pasta del electrodo, dicha fase vítrea se adiciona con objeto de mejorar su adhesión a la lámina cerámica (63). De todas maneras, un mayor contenido de Pd también aumenta la tendencia de éste a oxidarse a PdO y favorece las posibles reacciones entre el Pd y el Bi y el Pb que pudieran formar parte de la fase cerámica. La oxidación del Pd puede dar lugar, como ya se ha indicado, a la formación de laminaciones debido a la expulsión de gases y a los cambios volumétricos asociados con las reacciones redox. Además, la presencia de PdO también inhibe la densificación y el crecimiento de grano durante la sinterización, por lo que es necesario evitar o, al menos, controlar dichas reacciones redox del Pd. Una posible solución para evitar este efecto puede ser una preoxidación

de la aleación antes de su uso como metalización interna en los CCMs ya que así puede formarse un recubrimiento continuo de la aleación con PdO, que disminuye los desajustes en la contracción y la variación de peso durante la cosinterización del multicapa (26,45).

#### 9.1.2. AGLOMERANTES INORGÁNICOS

Estos aglomerantes inorgánicos son vidrios adicionados a la pasta del electrodo cuyos principales efectos son la mejora de la adhesión entre las láminas metálica y cerámica, el aumento de la temperatura de fusión del electrodo y la disminución de la contracción de la fase metálica durante la sinterización (64).

De todas maneras, en los CCMs la adhesión entre las láminas metal-cerámico no suele ser un gran problema, aunque algunas veces sea fuente de laminaciones, por lo que la función principal del aglomerante inorgánico es minimizar el desajuste en la contracción producido por la menor temperatura de sinterización del polvo metálico.

En el caso de metalizaciones internas, los óxidos incorporados suelen ser refractarios (ThO<sub>2</sub> ó Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (15) que no sólo inhiben la excesiva sinterización del metal a baja temperatura, sino que permiten además la reducción del espesor de la lámina metálica. La adición del mismo polvo cerámico usado como dieléctrico mejora también el ajuste de la contracción durante la sinterización, además de mejorar la integridad mecánica del multicapa

(15,65). La dispersión del aditivo cerámico en la pasta del electrodo es complicada, por lo que para mejorarla puede añadirse como un recubrimiento cerámico de las partículas metálicas o bien como un recubrimiento metálico de las partículas dieléctricas.

Todas las adiciones inorgánicas anteriores encarecen el coste del electrodo, bien por el elevado precio del óxido adicionado o bien por la dificultad de procesamiento que implica la adición del polvo cerámico. Otra solución puede ser el empleo de pequeñas cantidades de metales baratos o de sus óxidos, como por ejemplo el NiO (66-67), que mejoran la estabilidad y propiedades eléctricas de la metalización sin elevar su coste. De todas maneras, la elevada reactividad de estos óxidos con los materiales cerámicos a temperaturas elevadas puede dar lugar a una disminución de las propiedades eléctricas del dispositivo multicapa.

### 9.1.3. VEHÍCULO ORGÁNICO

La principal función del vehículo orgánico en la pasta del electrodo es mantener las partículas inorgánicas en suspensión y permitir un paso adecuado de la pasta de electrodo a través de la malla empleada en el proceso de serigrafía. En general es necesario un aglomerante polimérico (etilcelulosa, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliéster, poliolefinas,...) y un disolvente (terpineol, dibutilcarbitol, hidrocarburos aromáticos, ...) para formar este vehículo orgánico, aunque también pueden adicionarse otros componentes como agentes de mojado (lecitina de soja, trietanolamina, fosfolípidos, ésteres de fosfato,...), surfactantes (ácido linoleico, sales del ácido carboxílico,...) y modificadores de la viscosidad (derivados del aceite de castor), ya que todos ellos pueden ayudar durante el procesamiento.

Las consideraciones generales para el aglomerante o resina incluyen su comportamiento reológico, el mantenimiento de sus propiedades en el tiempo, su velocidad de secado, baja toxicidad, inercia química (para evitar reacciones con la malla o los componentes sólidos), pequeños cambios de la viscosidad con la temperatura y solubilidad y compatibilidad con otros disolventes para facilitar el lavado de la malla tras la serigrafía (68).

El disolvente, por su parte, sirve para dispersar al resto de los componentes orgánicos de manera homogénea. Debe evaporarse lentamente a temperatura ambiente, pero rápidamente a altas temperaturas, para poder manejar las cintas fácilmente (69). Tras su evaporación, la resina dota de integridad física a la lámina.

La reducción del porcentaje de resina permite una eliminación más sencilla de los orgánicos durante el quemado y, por supuesto, reduce la cantidad de resina disponible para las reacciones de catálisis entre la fase metálica y la fase orgánica (34).

## 9.2. Características del polvo metálico

Como ya se ha indicado, el polvo metálico suele prepararse mediante un proceso de coprecipitación química. Las condiciones de la precipitación y el procesamiento posterior determinan las características morfológicas del polvo (distribución y tamaño de partícula, superficie específica, etc) (62) y con ello a las propiedades finales de CCM.

### 9.2.1. MORFOLOGÍA

La morfología de los polvos de Ag/Pd afecta directamente al comportamiento de sinterización de la lámina metálica, e indi-

rectamente a la adhesión y a las propiedades eléctricas del dispositivo multicapa (70). En general, los polvos con partículas esféricas se emplean más frecuentemente como metalizaciones internas, ya que poseen pocas irregularidades superficiales y, generalmente, dan lugar a distribuciones de tamaño de partícula más estrechas, lo que permite obtener láminas conductoras bien cohesionadas.

### 9.2.2. SUPERFICIE ESPECÍFICA

La superficie específica de los polvos de Ag/Pd afecta indirectamente a la reología de la tinta de electrodo, a la contracción durante la sinterización, a la densidad de la lámina metálica y a su conductividad eléctrica, de manera que dicho parámetro debe ser relativamente bajo para permitir un elevado porcentaje de sólidos en la pasta del electrodo y conseguir así densidades en verde altas, que den lugar a una elevada conductividad eléctrica. Sin embargo, los polvos con una superficie específica muy baja producen, en general, láminas metálicas poco reproducibles.

Por otro lado, cuanto mayor sea la superficie específica, menor espesor tendrá la lámina del electrodo una vez sinterizada, ya que esto favorece su contracción, sin embargo, esta contracción puede llegar a ser muy fuerte, dando lugar a microgrietas que aumentarían la resistividad de la lámina metálica. Este aumento de resistividad eléctrica se produce también debido al aumento del número de bordes de grano (28). Además, los polvos metálicos con elevada superficie específica dan lugar a pastas de electrodo con elevada viscosidad que causan problemas durante la serigrafía.

La disminución de la superficie específica hace disminuir también las cinéticas de oxidación del Pd y aumenta la temperatura a la cual comienza a contraer el electrodo (28). Sin embargo, también retarda su densificación, dando lugar a electrodos de mayor espesor. Un aumento de la superficie específica tampoco favorece el aumento de la densificación ya que ésta se produce antes de la oxidación del Pd a PdO, con el consiguiente atrapamiento de este último a altas temperaturas en la lámina metálica ya densificada (65).

Debido a todos estos factores, en las metalizaciones internas de Ag/Pd no se emplean polvos con una superficie específica superior a  $\sim 10\text{m}^2/\text{g}$ , ya que además el desajuste en la contracción se hace más acusado cuanto mayor es la superficie específica, generando grandes tensiones internas en el multicapa. Por último, una elevada superficie específica favorece también las interacciones catalíticas metal-orgánico que también son fuente de laminaciones en los CCMs.

### 9.2.3. DISTRIBUCIÓN Y TAMAÑO DE PARTÍCULA

La distribución y tamaño de partícula influyen directamente sobre la densidad en verde y, por tanto, sobre la densidad final y propiedades eléctricas del multicapa. El empaquetamiento de las partículas para conseguir la máxima densidad en verde es un problema de gran importancia durante el procesamiento de los materiales cerámicos en general y también de los metales, pero es aún más importante en el campo de los dispositivos multicapa debido a la pequeña presión que se ejerce durante el serigrafado, que no permite alcanzar una elevada densidad en verde, como consecuencia de aplicación de presión.

La densidad final del electrodo y su conductividad eléctrica están íntimamente relacionadas con la compactación del metal

TABLA VI: EQUILIBRIO DE FASES ENTRE EL Pd Y COMPUESTOS DE Pb (RELACION Pd: CERAMICO 75:25)

T° (°C)	75Pd/25Pb(Mg <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub>	75Pd/25Pb(Zr <sub>0.52</sub> Ti <sub>0.48</sub> )O <sub>3</sub>	75Pd/25PbTiO <sub>3</sub>
650	-	-	-
800	Pd(Pb) a <sub>o</sub> = 3.94 Å Pb <sub>1.83</sub> Nb <sub>1.71</sub> Mg <sub>0.29</sub> O <sub>6.39</sub> Pb(Mg <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub>	-	-
900	Pd(Pb) a <sub>o</sub> = 3.95 Å Pb <sub>1.83</sub> Nb <sub>1.71</sub> Mg <sub>0.29</sub> O <sub>6.39</sub> Pb(Mg <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub>	Pd(Pb) a <sub>o</sub> = 3.94 Å Pb(Zr <sub>0.52</sub> Ti <sub>0.48</sub> )O <sub>3</sub>	Pd(Pb) a <sub>o</sub> = 3.93 Å PbTiO <sub>3</sub>
1000	Pd(Pb) a <sub>o</sub> = 3.95 Å Pb <sub>1.83</sub> Nb <sub>1.71</sub> Mg <sub>0.29</sub> O <sub>6.39</sub> Pb(Mg <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub>	Pd(Pb) a <sub>o</sub> = 3.95 Å Pb(Zr <sub>0.52</sub> Ti <sub>0.48</sub> )O <sub>3</sub>	Pd(Pb) a <sub>o</sub> = 3.94 Å PbTiO <sub>3</sub>
1100	Pd(Pb) a <sub>o</sub> = 3.95 Å Pb <sub>1.83</sub> Nb <sub>1.71</sub> Mg <sub>0.29</sub> O <sub>6.39</sub>	Pd(Pb) a <sub>o</sub> = 3.96 Å Pb(Zr <sub>0.52</sub> Ti <sub>0.48</sub> )O <sub>3</sub>	Pd(Pb) a <sub>o</sub> = 3.95 Å PbTiO <sub>3</sub>
1200	Pd(Pb) a <sub>o</sub> = 3.95 Å Pb <sub>1.83</sub> Nb <sub>1.71</sub> Mg <sub>0.29</sub> O <sub>6.39</sub>	Pd(Pb) a <sub>o</sub> = 3.96 Å Pb(Zr <sub>0.52</sub> Ti <sub>0.48</sub> )O <sub>3</sub>	Pd(Pb) a <sub>o</sub> = 3.96 Å PbTiO <sub>3</sub>

después de eliminar los componentes orgánicos constituyentes de la tinta de electrodo.

Los polvos desaglomerados, con una superficie específica adecuada, y con una distribución de tamaño de partícula multimodal (para conseguir un empaquetamiento denso de partículas al azar) pueden dar lugar a buenas densidades en verde. Sin embargo, este tipo de distribución de tamaño de partícula puede producir láminas metálicas discontinuas debido a la tendencia de las partículas más finas a aglomerarse como resultado de las fuerzas electrostáticas entre ellas, o a la diferencia en la sinterización entre partículas de distinto tamaño. Debido a estos problemas es más útil, en general, emplear polvos con distribuciones de tamaño de partícula más estrechas. Además, cuando los polvos de Ag/Pd poseen partículas grandes pueden romper las mallas durante la serigrafía y, en general, dan lugar a problemas de adhesión metal-dieléctrico. Sin embargo, el uso de polvos con tamaño de partícula pequeño requieren el uso de una mayor cantidad de vehículo orgánico, con los problemas que ello conlleva. Por tanto, de nuevo, es necesario emplear polvos que establezcan un compromiso relativo a su distribución y tamaño de partícula.

#### 9.2.4. AGLOMERACIÓN

Como es bien sabido, los polvos desaglomerados dan lugar a mejores suspensiones, lo que permite reducir las irregularidades

superficiales de las láminas metálicas, de manera que se consiguen electrodos más uniformes y con más continuidad y, por tanto, con mejor conductividad eléctrica. Además, la presencia de aglomerados o agregados puede ser fuente de grietas o porosidad en la lámina sinterizada y, por supuesto, el tamaño de los aglomerados debe ser menor que el espesor de la lámina para asegurar su uniformidad.

#### 9.3. Reología de la Tinta de Electrodo

Las propiedades de la tinta de electrodo influyen fuertemente en la calidad final del electrodo serigrafiado. Estas propiedades incluyen el porcentaje de sólidos de la pasta, su facilidad para la dispersión, reología, así como su facilidad para la serigrafía.

El porcentaje en sólidos de la tinta del electrodo condiciona directamente su reología y viene a su vez determinada por la superficie específica del polvo metálico, de manera que ésta debe ser baja para permitir cargas de sólidos elevadas que den lugar a altas densidades en verde de las láminas metálicas una vez secas, ya que esto mejora la conductividad eléctrica del electrodo. Si la superficie específica del polvo metálico es alta pueden aparecer problemas debidos a desajustes en la contracción o una deposición del metal demasiado prematura.

Además del porcentaje en sólidos, la capacidad de dispersión del polvo metálico también es un parámetro muy importante ya que determina la densidad final del electrodo (33) al influir sobre

el empaquetamiento de las partículas metálicas antes de la sinterización y a la contracción durante ésta, aunque este último condicionamiento está más influido por la superficie específica del polvo metálico.

El tercer parámetro básico de las propiedades de la tinta del electrodo es su comportamiento reológico, en especial en lo referente a la etapa de serigrafiado (71). La viscosidad de la pasta debe ser baja cuando las velocidades de cizalla (originadas durante el paso de la tinta a través de la cuchilla) son altas, para permitir que el serigrafiado sea rápido y, una vez completada la serigrafía, la viscosidad de la pasta debe ser alta (a bajas velocidades de cizalla) para conseguir que la superficie de la lámina del electrodo sea lo más homogénea posible. Como es sabido, la viscosidad de una suspensión viene determinada por las características de sus constituyentes, así, en general, los polvos con tamaño de partícula pequeño dan lugar a suspensiones de elevada viscosidad, sobre todo si su porcentaje en sólidos es alto. Además de este parámetro deben controlarse también el contenido en resinas orgánicas, así como el uso de otros aditivos orgánicos que permiten optimizar el comportamiento reológico de la tinta de electrodo.

#### 9.4. Tratamientos Térmicos tras la Etapa de Serigrafía

El procesado necesario tras la etapa de serigrafía es una etapa vital para conseguir un buen funcionamiento del CCM. Así, tras dicha etapa es necesario permitir que la lámina del electrodo se nivele, mediante flujo viscoso, grandemente influido por la reología de la pasta, para conseguir un espesor uniforme antes del secado, etapa esta última que debe ser extremadamente lenta para conseguir una lámina homogénea y libre de núcleos de defectos que pudieran dar lugar posteriormente a heterogeneidades más importantes. Por tanto, esta etapa de secado constituye una etapa básica del procesado, así como el quemado de los componentes orgánicos y la cosinterización del CCM.

Antes de dicha cosinterización es necesario eliminar los componentes orgánicos del CCM en verde, lo cual necesita un cuidadoso control del procesado para evitar la aparición de defectos mecánicos como laminaciones o huecos, tanto en las láminas dieléctricas como en las metálicas. Además, si quedan gases procedentes de la descomposición de los orgánicos atrapados en el interior del multicapa pueden aparecer también serios problemas que condicionan el funcionamiento final del CCM.

En general, el secado y el quemado de los orgánicos se lleva a cabo en hornos donde circula aire caliente, usándose esquemas de calentamiento muy lentos, que pueden llegar a durar incluso hasta 4 días. Para establecer dicho esquema de tratamiento térmico lo más útil es disponer de una curva de Análisis Térmico Diferencial (ATD) del sistema orgánico (72) que permita establecer las temperaturas a las que se producen los efectos exotérmicos en los que se eliminan dichos componentes orgánicos. La determinación de este tratamiento térmico permite controlar el tiempo, temperatura y composición y presión de la atmósfera durante la etapa de quemado, para, a su vez, poder controlar parámetros importantes como son la oxidación del Pd, la cantidad de residuo orgánico remanente tras el quemado, la adhesión metal-dieléctrico y el desajuste en la contracción entre los componentes del CCM (73). Así, por ejemplo, la presencia de un exceso de  $O_2$  en la atmósfera durante la etapa de quemado de orgánicos puede tener efectos perjudiciales ya que el Pd puede entonces catalizar fácilmente fuer-

tes reacciones exotérmicas de pirólisis de los orgánicos. Generalmente es posible eliminar dichos efectos exotérmicos conociendo, como ya se ha indicado, la curva de ATD, así como monitorizando la velocidad de pérdida de peso, lo que permite modificar la velocidad de calentamiento o la cantidad de  $O_2$  presente en la atmósfera (74).

#### CONCLUSIONES

La industria de los condensadores cerámicos multicapa (CCM) se encuentra actualmente en pleno desarrollo. Las tendencias que marcan la Investigación y Desarrollo dentro de este campo en auge son principalmente la disminución del coste de los componentes de los CCM y el aumento de la capacidad volumétrica del condensador. En lo que se refiere al primero de estos objetivos, las investigaciones más importantes se centran en el empleo de electrodos internos de bajo coste, como son los metales comunes y más concretamente las aleaciones de Ag/Pd con un contenido de Ag elevado, ya que son éstas últimas las que menos problemas presentan a la hora de la fabricación de los CCMs. Sin embargo, como se ha indicado a lo largo de este trabajo, dichas aleaciones de Ag/Pd también dan lugar a una serie de dificultades que es necesario conocer para conseguir CCMs reproducibles y con buenas propiedades mecánicas y eléctricas finales, por ello, el desarrollo de los materiales que los constituyen, así como el procesado son parámetros muy importantes en el diseño de los CCMs que afectan directamente a dichas propiedades.

Como se ha descrito anteriormente, la oxidación del Pd y la consiguiente reducción del PdO puede influir grandemente en las propiedades de los CCM, especialmente si estos están constituidos por láminas cerámicas dieléctricas que contengan Bi o Pb o compuestos de estos dos metales, debido a la llamada «reacción del bismuto», que da lugar a la aparición de fases de baja temperatura de fusión afectando a la continuidad de la lámina del electrodo y por tanto, a su conductividad eléctrica. Las reacciones redox tienen además otros efectos como son la producción de gases, que dan lugar a la aparición de nuevos defectos físicos en el CCM e influyen en el desajuste de la contracción entre la lámina cerámica y la lámina metálica. Las reacciones redox del Pd pueden controlarse termodinámicamente o cinéticamente. En el primer caso es necesario controlar cuidadosamente la relación Ag:Pd y la temperatura y atmósfera durante el quemado de orgánicos y la cosinterización, mientras que en el segundo los parámetros básicos a controlar son las características del polvo metálico (distribución y tamaño de partícula, superficie específica, etc) y la velocidad de calentamiento durante los tratamientos térmicos.

Otros aspectos que influyen fuertemente sobre el comportamiento de las metalizaciones internas de Ag/Pd, son las características de la tinta del electrodo, que incluyen, además de la ya mencionada relación Ag:Pd, la proporción y características de los componentes orgánicos y de los componentes inorgánicos, ya que son precisamente los que determinan las interacciones físicas y químicas entre los electrodos y los componentes cerámicos.

Por tanto, es necesario optimizar un gran número de parámetros para conseguir CCM reproducibles y competitivos, lo cual hace vital conocer de manera profunda las características físicas y químicas de la tinta de electrodo y su comportamiento durante las distintas etapas que dan lugar a un CCM final con propiedades mecánicas y eléctricas adecuadas. ♦



## REFERENCIAS

1. M. Villegas. «Materiales Ferroelectricos Relaxores basados en PbO». *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, **31**[6], 473-483 (1992).
2. S.R. Winzer, N.S. Shankar y A.P. Ritter. «Designing Cofired Multilayer Electrostrictive Actuators for Reliability». *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**[12], 2246-2257 (1989).
3. S. Takahashi, A. Ochi, M. Yonezawa, T. Yano, T. Hanatsuki y I. Fukui. «Internal Electrode Piezoelectric Ceramic Actuator». *Ferroelectrics* **50**, 181-190 (1983).
4. P. Ward. «Approaching the Limits: the Latest Developments in Multilayer Ceramic Capacitors». *Electron. Eng.*, **65**, 39-43 (1993).
5. W.R. Buessem y T.I. Prokopowicz. «Electrode and Materials Problem in Ceramic Capacitors» *Ferroelectrics* **9**, 225-230 (1976).
6. O.A. Short. «Ceramic Capacitors with Noble Electrode Alloys». US Pat N3-798546 (1974).
7. B.D. Rowen. «The Role of Previous Metal Powders in Electronics», pp.259-268 en *Precious Metals*. Pergamon Press, Nueva York 1982.
8. I. Burn y W.C. Porter. «Processing Multilayer Ceramics with Internal Copper Conductors», pp.385-390 en *Ceramic Transactions*, Vol.15, Materials and Process for Microelectronic Systems. Editado por K.M. Nair, R.C. Pohanka y R.C. Buchanan. Am. Ceram. Soc. Westerville OH 1990.
9. S. Sumita, M. Ikeda, Y. Nakano, K. Nishiyama y T. Nomura. «Degradation of Multilayer Ceramic Capacitors with Nickel Electrodes». *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**[11], 2739-2746 (1991).
10. I. Sakabe. «Dielectric Materials for Base-Metal Multilayer Ceramic Capacitors». *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**[9], 1338-1341 (1987).
11. J. Kagto, Y. Yokotani, H. Kagata y H. Niwa. «Multilayer Ceramic Capacitor with Copper Electrode». *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 90-92 (1987).
12. T.R. Shrout y A. Halliyal. «Preparation of Lead Based Relaxor Ferroelectrics for Capacitors». *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**, 704-711 (1987).
13. T.L. Rutt y J.A. Syne. «Fabrication of Multilayer Ceramic Capacitor by Metal Impregnation». *IEEE Trans. Parts, Hybrid, Packag.* PHP-9 (1973).
14. S. Sugihara y K. Okazaki. «Interfaces of Electronic Ceramics/Electrodes and Wetting Properties», pp.130-133 en *Abstracts of the Fifth US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics*. Japón 1990.
15. J.W. Crownover. «Composition and Method for Electroding Dielectric Ceramics». US Pat N3342655 (1967).
16. I. Karakaya y W.T. Thompson. «The Ag/Pd System». *Bull. Alloy Phase Diagrams*, **9**[3], 237-243 (1988).
17. B.R. Coles. «The Lattice Spacing of Nickel-Copper and Palladium-Silver Alloys». *J. Inst. Metals*, **84**, 346-348 (1955-56).
18. C.N. Rao y K.K. Rao. «Effect of Temperature on the Lattice Parameter of Some Silver-Palladium Alloys». *Can. J. Phys.*, **42**, 1336-1342 (1964).
19. I. Barin. «Thermochemical Data for Pure Substances». VCH Publishers, Nueva York 1989.
20. S.F. Wang y W. Huebner. «Interaction of Ag/Pd Metallization with Lead and Bismuth Oxide-based Fluxes in Multilayer Ceramic Capacitors». *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**[9], 2339-2352 (1992).
21. P.J. Herley y E.G. Prout. «The Thermal Recomposition of Silver Oxide». *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1540-1543 (1960).
22. J.A. Allen. «The Thermal Recomposition of Silver (I) Oxide». *Aust. J. Chem.*, **13**, 431-442 (1960).
23. G. Bayer y H.G. Wiedemann. «Formation, Dissociation and Expansion Behavior of Platinum Group Metal Oxides (PdO, RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>)». *Thermochim. Acta* **11**, 79-88 (1975).
24. F. Jasim y I. Jameel. «TG, DTG and DTA Studies on PdO-Na<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> Binary Reactions». *Thermochim. Acta* **86**, 155-162 (1985).
25. R.C. Hanold. «Process for Making Ceramic Capacitors». US Pat. N3815187 (1974).
26. G.H. Maher. «Ag/Pd Electroding Powder and Method of Making». US Pat N-4500368 (1985).
27. S.S. Cole. «Oxidation and Reduction of Palladium in the Presence of Silver». *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**[4], c-106-c-107 (1985).
28. F. Makuta y T. Inokuma. «Effect of Specific Surface Area of Palladium and Silver Mixed Powders on Inner Electrodes of Multilayer Ceramic Capacitors». *Int. J. Hybrid Microelectronics* **6**[1], 74-78 (1983).
29. J.G. Pepin. «Subsolidus Phase Relations in the System Ag-Pd-O and Application to Multilayer Ceramic Capacitor Electrodes». *Adv. Ceram. Mat.*, **3**[5], 517-519 (1988).
30. S.F. Wang y W. Huebner. «Thermodynamic Modeling of Equilibrium Subsolidus Phase Relations in the Ag-Pd-O<sub>2</sub> System». *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**[6], 1349-1353 (1991).
31. S.F. Wang, W. Huebner y C.Y. Huang. «Correlation of Subsolidus Phase Relations in the Ag-Pd-O System to Oxidation-Reduction Kinetics and Dilatometric Behavior». *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**[8], 2232-2239 (1992).
32. R.E. Newnham. «Structure-Property Relations in Multilayer Ceramics». Report on the Workshop of the Reliability of Multilayer Ceramic Capacitors, pp.53-66, Academic Press, Nueva York 1983.
33. J.G. Pepin. «Multilayer Ceramic Capacitor Electrodes». *J. Mat. Sci.*, **2**, 34-39 (1991).
34. J.G. Pepin y W. Borland. «Electrode-based caused Delaminations in Multilayer Ceramic Capacitors». *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**[12], 2287-2291 (1989).
35. Z.A. Munir y P.G. Coombs. «Role of Sintering on Oxidation-Reduction of Palladium Powders», pp. 301-307 en *Adv. of Ceramics*, Vol.7. Additives and Interfaces in Electronic Ceramics. Am. Ceram. Soc., Columbus OH 1983.
36. M. Hrovat, S. Bernik y D. Kolar. «Phase Equilibria in the RuO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PdO System». *J. Mat. Sci. Lett.*, **67**, 637-638 (1988).
37. R. Amin y M.A. Rossenberg. «Precious Metal Electrode System for Multilayer Ceramics Capacitors». Report of the *Workshop on the Reliability of Multilayer Ceramic Capacitors*, pp.91-106, Academic Press, Nueva York 1983.
38. O. Muller y R. Roy. «Synthesis and Crystal Chemistry of Some New Palladium Oxides». *Adv. Chem. Soc.*, **28**, 28-38 (1971).
39. L.C. Hoffman. «Precision Glaze Resistors». *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **42**[9], 490-493 (1963).
40. E.C. Liang. «Solderability of Silver/Palladium End Terminations for Multilayer Capacitors». *Hybrid Circuit Technol.*, **1**, 45-49 (1984).
41. J.P. Chang y R. Hultgren. «The Thermodynamic Properties of Silver-Palladium Alloy». *J. Chem. Thermodyn.*, **1**, 45-50 (1969).
42. M. Villegas. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid. 1993
43. D.J. Gasper, F.K. Patterson y B.L. Iorrido. «Silver Reliability in a Multilayer Ceramic Package», pp. 246-255 en *ISHM 1988 Proceedings Int. Soc. for Hybrid Microelectronics*. Reston VA 1988.
44. M.H. Chu y C.E. Hodkins. «Ceramic and Oxide Interaction in Multilayer Ceramic Capacitors», pp.203-207 en *Advances of Ceramics*, vol.9, Forming of Ceramics. Editado por J.A. Mangels y G.L. Messing. Am. Ceram. Soc. Columbus, OH 1988
45. G.H. Maher. «Effect of Silver Doping on the Physical and Electrical Properties of PLZT Ceramics». *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**[6], 408-413 (1983).
46. H. Ikushima y S. Hayakawa. «Electrical Properties of Ag-doped Barium Titanate Ceramics». *Jpn. J. Appl. Phys.*, **4**[5], 328-336 (1967).
47. W. Wersing, H. Wahl y M. Schnöuer. «PZT-based Multilayer Piezoelectric Ceramics with AgPd Internal Electrodes». *Ferroelectrics* **87**, 271-294 (1988).
48. M.V. Slinkina, G.I. Dontsov y V.H. Zhukovsky. «Silver Diffusion at Metallization of Piezoelectrics». *Mater. Sci. Forum* **62-64**, 363-364 (1990).
49. K.V.R. Murty, S.N. Murty, K.C. Mouli y A. Bhanumathy. «Domain Orientation and Piezoelectric Properties of Ag doped PMN-PZT Ceramics», pp.144-147 en *Proceedings of IEEE 1992 Int. Symposium on Applications of Ferroelectrics IEEE*, Nueva York 1992.
50. E. Nieto. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid, 1995.
51. S.G. Kulkarni, C.S. Subbanna, V. Vengopal y D.D. Sood. «Vapor Pressure of Pd(g) Measured over Pd(s) by Knudsen Effusion Mass Spectrometry». *J. Less-Common Met.*, **160**, 133-141 (1990).
52. J.R. Anderson. «Structure of Metallic Catalysts». Academic Press, Nueva York 1975.
53. A.H. Haines. «Methods for the Oxidation of Organic Compounds». Academic Press, Nueva York 1985.
54. P.H. Emmett. «Catalysis Then and Now». Franklin Publishing. Englewood, NJ 1965.
55. R.B. Anderson y P.T. Dawson. «Characterization of Surface and Adsorbed Species». Academic Press. Nueva York, 1976.
56. T.J. Garino y H.K. Bowen. «Kinetics of Constrained-Film Sintering». *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**[2], 251-257 (1990).
57. Y. Imanaka y N. Kamehara. «Influence f Shrinkage Mismatch between Copper and Ceramics on Dimensional Control of Multilayer Ceramic Circuit Board». *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100**[4], 560-564 (1992).
58. T. Cheng y R. Raj. «Flaw Generation during Constrained Sintering of Metal-Ceramic and Metal-Glass Multilayer Films». *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(9), 1649-1655 (1989).
59. M. Villegas, C. Moure, J.F. Fernández y P. Durán. «Preparation, Microstructural Development and Dielectric Properties of Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Ti<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> Multilayer Ceramic Capacitors». *J. Mat. Sci.*, **29**, 4999-5004 (1994).
60. A.F. Dyson. «Improvements in Multilayer Ceramic Capacitors». *Electrocom. Sci. Technol.*, **11**, 53-64 (1983).
61. B. Walton. «Principles of Thin Film Materials Formulation». *Radio Electron Eng.*, **45**[3], 139-143 (1979).
62. M. Novotny. «Use of Previous Metal Powders in the Electronic Industry». pp.69-80 en *Precious Metals*. Pergamon Press, Nueva York 1983.
63. R.W. Westerlund y M.E. Nicholson. «Effect of Plastic Formation on the Resistivity and Hall Constant of Silver-Palladium Alloys». *Acta Metall.*, **14**[5], 569-574 (1966).
64. G. Tomandl y A. Stiegelschmidt. «Investigation of the Adhesion Mechanism



- between Metal Layers and Crystalline Ceramics for Metallization of Electroceramics. Also with Respect to Electrical Properties». *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, **56**[11-12], 337-341 (1979).
65. J.C. Constantine. «Modification of Sintering Rates of Silver Palladium Powders». pp.185-199 en *Ceramic Transactions*, Vol.8. Ceramic Dielectrics: Composition, Processing and Properties. Editado por M.C. Ling y M.F. Yan. Am. Ceram. Soc. Westerville, OH 1990.
66. S.Prakash. «Capacitor with Electrode Containing Nickel». US Pat N4055850 (1977).
67. J.L. Sheard. «Capacitors with Copper Containing Electrode». US Pat N3-763409 (1975).
68. R.W. Vest. «Materials Science of Thick Film Technology». *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**[4], 631-636 (1986).
69. B.E. Taylor, J.J. Felten Y J.R. Larry. «Progress in and Technology of Low Cost Silver Containing Thick Films Conductors». *IEEE Trans. Compon. Hybrids Manuf. Technol.* CHMT-3[4], 504-517 (1980).
70. G.G. Ferrier, A.R. Berzins y N.M. Davey. «The Production of Palladium Powders for Electronic Applications. Reaction Conditions Determine Surface Character». *Platinum Met. Rev.*, **29**[4], 175-179 (1985).
71. R.E. Trease y R.L. Dietz. «Rheology of Pastes in Thick Film Printing». *Solid State Technol.*, **15**, 39-43 (1972).
72. A.J. Cartsten. «Improved Burnout Process for Monolithic Ceramic Capacitor System». pp. 176-179 en *Advances in Ceramics*, Vol. 11. *Processing for Improved Productivity*. Ed. K.M.Nair. The Am. Ceram. Soc. OH, 1984.
73. J.H. Beck. «Firing Thick Film Integrated Circuits». *Solid State Technol.*, **10**, 29-32 (1967).
74. H. Verweij y W.H.M. Bruggink. «Reaction-Controlled Burnout of Ceramic Multilayer Capacitors». *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**[2], 226-231 (1990).

Recibido: 30-6-95

Aceptado: 31-7-95

## In Memoriam

## Profesor

## GERHARD ONDRACEK



El 22 de mayo pasado falleció el Profesor Gerhard Ondracek, a la edad de 60 años, en un accidente de tráfico en Alemania. En los últimos 30 años G. Ondracek ha sido conocido en la comunidad científica internacional como un destacado experto en el área de los materiales compuestos y biomateriales. Su contribución al estudio de las relaciones entre parámetros microestructurales y propiedades en materiales vítreos y cerámicos compuestos, lo hicieron también merecedor de un amplio prestigio en el campo del vidrio y la cerámica. Otros trabajos de Ondracek durante su vasta actividad científica incluyen el desarrollo de vidrios sinterizados para el encapsulado de residuos radioactivos, fabricación, modelizado de microestructuras y predicción de propiedades mecánicas de materiales porosos, optimización de la sinterización y tecnología de polvos para fabricación de materiales compuestos, desarrollo de materiales biocerámicos bioinertes para aplicaciones en implantes, estudios de interfaces en sistemas cerámico/metal y vidrio/metal, aplicación de estereología para determinar parámetros microestructurales en materiales compuestos, etc. Su último desarrollo había sido la concepción de una técnica de reciclado de residuos de combustión usando tecnología de polvos, para fabricar nuevos productos sobre la base de materiales compuestos de matriz vítrea y vitrocerámica.

G. Ondracek había nacido en Jena, la ciudad de Schott, Zeiss y otros pioneros de la investigación del vidrio, y a principios de los años sesenta emigró a Alemania Occidental, donde completó su PhD en Stuttgart, desarrollando la mayor parte de su actividad científica en centros destacados como el Instituto Max-Planck de Stuttgart y el Centro Atómico de Karlsruhe. En 1988 accedió a la cátedra de «Vidrio y Materiales Compuestos» en la Universidad Tecnológica de Aachen (RWTH) y fue nombrado director del Institut für Gesteinshüttenkunde, cargo que desempeñó hasta principios de este año. Sus contactos internacionales lo llevaron como investigador invitado a Estados Unidos e Inglaterra, a Argentina durante los 80 y en los últimos años a varios países de Europa oriental como Polonia y Ucrania. Su última visita a España fue el XVI Congreso Internacional del Vidrio celebrado en Madrid en 1992. Su legado científico se refleja en más de 220 publicaciones,

ocho patentes y su libro de texto universitario «Werstoffkunde», traducido también al español, con el que muchos estudiantes aprendieron ciencia de materiales. La dirección de más de cincuenta tesis doctorales completan su obra de docencia. Ondracek ha tenido parte activa en numerosas comisiones y organizaciones científicas en Alemania y a nivel internacional, habiendo sido miembro del comité editorial de varias publicaciones como el *Journal of Nuclear Materials*, *Royal Journal of Microscopy*, *Ceramic Acta* y *Acta Stereologica*.

No sólo por la calidad de su trabajo de investigación y docencia, sino también por su ferviente deseo de contribuir activamente a la unificación de las dos Alemanias, en enero de este año fue nombrado director de un nuevo Instituto de Investigación en Ciencia de Materiales en la Universidad Friedrich-Schiller de su ciudad natal Jena. Este nuevo instituto se planteaba con un modelo de investigación y docencia interdisciplinario en ciencia de materiales y como polo de atracción de numerosos estudiantes. La muerte lo encontró trágicamente a medio camino en su propósito por lograr aquel ideal de contribuir con su obra a borrar las fronteras de 40 años de divisiones de su país.

Para la mayoría de sus estudiantes y colaboradores G. Ondracek será recordado más como un amigo que como un lejano profesor o director de Instituto. El tenía siempre una sonrisa cálida, una mano extendida y una palabra amiga y de apoyo para todos. El grado de afecto que había ganado por parte de quienes fueron sus colegas, colaboradores y estudiantes se vio reflejado en noviembre del año pasado cuando más de 250 personas acudieron a la celebración de su 60 cumpleaños.

Se dice a menudo que la vida de un hombre no debería medirse por su longitud sino por su calidad. Gerhard Ondracek, condujo su vida familiar, compartida por su esposa Dora y sus hijos Claudia y Christian, y profesional, como maestro y colega, contribuyendo también a la calidad de vida de aquellos que tuvieron el privilegio de aprender o trabajar con él.

Dr. Aldo R. Boccaccini  
School of Metallurgy and Materials  
University of Birmingham, UK.

BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE

# Cerámica y Vidrio

INSTRUCTIONS FOR PAPERS

## SUBMISSION OF PAPERS

The original paper and two copies, as well as a copy on computer diskette, should be sent to: Redacción del Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, antigua Carretera de Madrid-Valencia, Km. 24,300, 28500 Arganda del Rey, Madrid.

### 1. TITLE

It should be as concise as possible and accurately reflect the contents of the publication. In case the article is to be published in separate numbers or sections, each part, apart from the title, ought to bear an additional subheading.

### 2. AUTHORS

Underneath the title author's (author's) full name(s) will be indicated, as well as the name of the institution where the research was conducted.

### 3. ABSTRACT

The text will be preceded by a short summary or abstract, no longer than 200 words, indicating briefly but clearly the aims and purpose of the research, the methodology used and the results obtained.

### 4. KEY WORDS

The abstract should be followed by a maximum of five key words accurately describing the paper contents.

### 5. TEXT

The text will be submitted in Spanish or English, typewritten with double line spacing and using the front page only, the page being adjusted to UNE Standard A4 (21 x 29,7 cm) with a 2-3 cm left hand margin.

The total length of the article should not exceed 12 pages of the specified format. In case this length is surpassed, the publication has to be broken down into two or more parts.

For greater ease of comprehension and orderly presentation, it is recommended to structure the text into logical sections provided with a short heading and sequential numbering in arabic figures. Such sections may have any number of subsections or chapters, identified according to the example below:

#### 1. INTRODUCTION

#### 2. EXPERIMENTAL

##### 2.1. Identification of raw materials

##### 2.1.1. CHEMICAL ANALYSES

##### 2.1.1.1. Granulometry

The text should be condensed to a maximum, avoiding unnecessary descriptions and superfluous experimental detail, as well as procedural explanations described elsewhere, so that a simple quote of the bibliographical reference is sufficient.

The use of symbols, abbreviations or acronyms of physical magnitudes should follow the International Unit System.

### 6. TABLES, GRAPHS AND PHOTOGRAPHS

Tables and figures (graphs and photographs) have to adjust in any case to the scope and requirements of the research reported. However, the number of these illustrations should be reduced to the necessary minimum.

Unless to the detriment of clarity, it is recommended to juxtapose graphs referring to the same representational system. Except for exceptional cases, tables and graphs should not be used simultaneously to represent identical data.

Tables will be numbered in Roman figures and provided with a short legend.

They will be presented on separate sheets at the end of the article.

Figures (graphs and photographs) will be numbered correlatively and in the order of quotation in the text. The legends to the figures should in themselves suffice to explicate their contents. According to their numbering, they will be added on a separate sheet at the end of the text, together with the tables.

Tables as well as figures will have to be expressly mentioned in the text, indirect reference does not qualify for inclusion in the publication.

The author will indicate on the left hand margin the approximate and desired site of incorporation into the text for each table or figure. Definitive incorporation will, however, depend on composition and setting.

Graphs and drawings should be presented on separate sheets as camera-ready originals or with quality enough to ensure clear reproduction.

The permissible width of figures and tables is that of a column (8,2 cm), only in exceptional cases a double column (17 cm) can be admitted. If it is desired to differentiate several curves in one and the same graphic, differentiation will be made by means of a fat black line, dotted line and a line consisting of dots and dashes.

Graphical representation of experimental findings will be indicated by means of symbols ○ ● ◻ ◼ ◾ ▲ in the preferential order mentioned in the text.

Photographs will be supplied in black and white and on glossy paper, minimum dimensions 9 x 12 cm, indicating, where required, the graphical scale reference.

In order to allow for easy identifications of this material, each item will be marked in pencil and on the margin (photographs on the verso) with its current number, the name of the author and an abridged reference to the title.

### 7. REFERENCES

References (as well as footnotes) should be listed in the order in which they appear in the paper. The order numbers in the text should be in brackets.

All references should be listed together on a separate page. References to periodical papers must include the authors' names, paper title, periodical title, volume number, page range and year (as applicable). Papers from proceedings should include, apart from the author's names and the title of the paper, the location and date of the meeting, name and location of the publisher and the year of publication. Book references should include authors' names, chapter/section title, page range, book title, editors' names, publisher's name registration, the title of the patent, country, number and date.

When original titles are written with non-latin letters, the title should be translated into Spanish and followed by indication of the original language between brackets.

Formats of typical references are as follows:

1. D.P.H. Hasselman. «Unified Theory of Thermal Shock Fracture Initiation and Crack Propagation in Brittle Ceramics». J. Am. Ceram. Soc. **52** [11] 600-604 (1969).

2. J.M. Fernández Navarro. «Fundamentos de la fabricación del vidrio», pp. 127-329 en *El Vidrio*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid (España) 1991.

3. K.T. Faber. «Microcracking Contributions to the Toughness of ZrO<sub>2</sub> Based Ceramics», pp. 293-305 en *Advances in Ceramics vol. 12: Science and Technology of Zirconia* (Zirconia'83), Stuttgart (Alemania), Junio 1983. Ed. N. Claussen, M. Rhule, A.H. Heuer, The American Ceramic Society Inc., Columbus, Ohio (USA) 1984.

4. E.W. Babcock, R.A. Vascik. Libbey-Owens-Ford Glass Co. «Glass Sheet Support Frames». USA num. 334765 (17-10-1967).

### 8. GALLERY PROOFS

The authors will receive the respective printer's slips for proof reading, which are expected to be returned within one week. After this time, the gallery will be proofed by the Bulletin's editorial staff with no liability for errata remaining in the text.

Upon gallery proofs, no modifications of the original text can be accepted, unless the author bears the charges.

### 9. REPRINTS

The authors will receive, free of charge, 25 reprints plus a copy of the issue in which the article is published. Additional reprints may be ordered at the current price scales.

### 10. REVIEW AND PUBLISHING

The Editorial Committee will select two reviewers for any original manuscript received and will return to the authors the reviewer's comments, recommending to introduce the suggested changes.

Only original manuscripts will be accepted.